

УДК 542.91+457.233

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА АМИНОВ

XX. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

А. Л. МНДЖОЯН и Т. Р. АКОПЯН

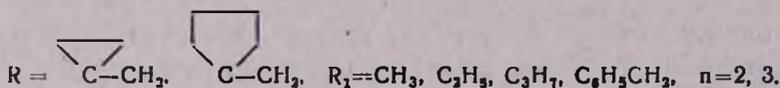
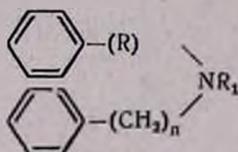
Институт тонкой органической химии
 им. А. Л. Миджояна АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 12 II 1971

Описан синтез ряда третичных аминов с целью исследования их спазмолитических свойств

Табл. 3, библиограф. ссылки 3.

В литературе [1] имеются многочисленные данные о физиологической активности третичных аминов, содержащих алкильные, арил-, алкиларил-, арилциклоалкильные радикалы. Задачей настоящей работы являлось получение ряда третичных аминов следующего общего строения:



Необходимые исходные вторичные амины (табл. 2) были получены восстановлением алюмогидридом лития соответствующих амидов (табл. 1), полученных, в свою очередь, взаимодействием 1-фенил-1-аминометилциклопропана и 1-фенил-1-аминометилциклопентана с хлоридными гидроксидами фенилуксусной и β-фенилпропионовой кислот. Вторичные амины действием алкилгалогенидов превращались в третичные амины (табл. 3).

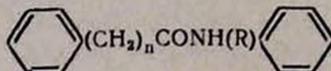
Бумажная хроматография аминов в системе бутиловый спирт—уксусная кислота—вода в соотношении 12:3:5 (проявитель—йод) показала чистоту продуктов; R_f=0,43—0,62. Соли синтезированных аминов переданы на фармакологическое исследование.

Экспериментальная часть

Амиды фенилуксусной кислоты. К раствору 15,4 г (0,1 моля) хлорангидрида фенилуксусной кислоты в 150 мл абсолютного бензола медленно при перемешивании приливают бензольный раствор 35 г (0,2 моля) 1-фенил-1-аминометилциклопентана. Реакционную смесь кипятят 3—4 часа на водяной бане, отфильтровывают осадок, отгоняют бензол, остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Амиды β-фенилпропионовой кислоты получены аналогичным способом (табл. 1).

Таблица 1

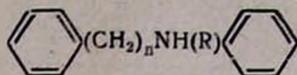


R	n	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %					
						С		Н		N	
						найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
 -CH ₂	1	82,0	210—212/3	79,5	C ₁₈ H ₁₉ NO	81,35	81,47	6,99	7,21	5,44	5,27
 -CH ₂	2	78,2	196—198/2	80,5—81	C ₁₈ H ₂₁ NO	81,43	81,68	7,45	7,57	5,31	5,02
 -CH ₂	1	80,8	229—231/2	98	C ₂₀ H ₂₃ NO	81,48	81,87	8,12	7,90	4,62	4,77
 -CH ₂	2	79,4	213—215/1	57—58	C ₂₁ H ₂₅ NO	82,25	82,04	8,07	8,19	4,34	4,55

Вторичные амины. К эфирному раствору 4,5 г (0,12 моля) алюмогидрида лития медленно прибавляют бензольный раствор 0,1 моля амида. Смесь нагревают на водяной бане в течение 1—2 часов. После охлаждения образовавшийся комплекс разлагают 30%-ным раствором едкого натра. Осадок отфильтровывают и промывают несколькими порциями эфира по 50 мл каждая. Фильтрат сушат над гидроокисью калия, растворитель удаляют, остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Третичные амины. К раствору 0,1 моля вторичного амина в 150 мл абсолютного бензола при охлаждении медленно приливают 0,2 моля алкилгалогенида в 50 мл абсолютного бензола. Через несколько часов смесь осторожно нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают абсолютным бензолом. Затем гидрохлорид разлагают 20%-ным раствором едкого натра. Выделившийся свободный амин экстрагируют 2 раза эфиром по 100 мл и сушат над едким кали, растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

Таблица 2



R	n	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ, %					
							C		H		N	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
 -CH ₂	2	69,4	170—172/2	C ₁₈ H ₂₁ N	1,0126	1,5620	86,33	86,00	8,64	8,42	5,27	5,57
 -CH ₂	3	72,3	172—175/2	C ₁₉ H ₂₃ N	0,9982	1,5574	85,67	85,98	8,90	8,73	5,18	5,27
 -CH ₂	2	85,6	186—188/2	C ₂₀ H ₂₅ N	1,0049	1,5582	86,30	85,95	9,00	9,01	4,88	5,01
 -CH ₂	3	87,7	192—193/2	C ₂₁ H ₂₇ N	1,0143	1,5567	86,35	85,95	9,30	9,27	4,34	4,77

ՀԻՏԱԶՁՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XX. ՄԻ ՔԱՆԻ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ և Տ. Ռ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

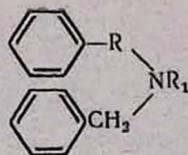
Ա մ փ ո փ ու մ

Մինթեզված են ալկիլ-, արալկիլ- և արիլցիկլոալկիլներով մի շարք երրորդային ամիններ:

Նրանց կենսաբանական ակտիվությունն ուսումնասիրելու նպատակով ստացված ամինների լուծելի աղերը հանձնված են ֆիզիոլոգիական ուսումնասիրություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Böhme, P. Fischer, Z. Arztl. Fortb., 54, 4 (1960).
2. A. Hanusch, Z. Arztl. Fortb., 46, 741 (1952).
3. M. Obara, Japan, 175, 827, March 12, 1948; [C. A., 45, 178b (1951)].



R	R ₁	n	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰
 C-CH ₂ • • • • • •	CH ₃	2	69,0	140—142/1	C ₁₉ H ₂₃ N	1,0030
	CH ₃	3	66,4	181—183/1	C ₂₀ H ₂₅ N	1,0013
	C ₂ H ₅	2	82,1	149—151/1	C ₂₀ H ₂₅ N	0,9897
	C ₂ H ₅	3	83,0	185—186/1	C ₂₁ H ₂₇ N	0,9860
	C ₃ H ₇	2	69,9	174—176/1	C ₂₁ H ₂₇ N	1,0021
	C ₃ H ₇	3	80,8	192—193/1	C ₂₂ H ₂₉ N	0,9931
	C ₆ H ₅ CH ₂	2	82,7	199—201/1	C ₂₅ H ₂₇ N	1,0051
	C ₆ H ₅ CH ₂	3	85,3	210—212/1	C ₂₆ H ₂₉ N	1,0207
 C-CH ₂ • • • • • •	CH ₃	2	68,1	187—188/1	C ₂₁ H ₂₇ N	1,0023
	CH ₃	3	71,3	192—194/1	C ₂₂ H ₂₉ N	1,0019
	C ₂ H ₅	2	76,2	193—195/1	C ₂₂ H ₂₉ N	0,9930
	C ₂ H ₅	3	89,5	190—193/1	C ₂₃ H ₃₁ N	0,9851
	C ₃ H ₇	2	87,3	196—198/1	C ₂₃ H ₃₁ N	1,0340
	C ₃ H ₇	3	74,6	198—200/1	C ₂₄ H ₃₃ N	0,9989
	C ₆ H ₅ CH ₂	2	61,8	202—203/1	C ₂₇ H ₃₁ N	1,0073
	C ₆ H ₅ CH ₂	3	63,4	206—208/1	C ₂₈ H ₃₃ N	1,0216

n ²⁰ _D	А п а л л а з, %					
	С		Н		N	
	найдепо	вычис- лено	найдепо	вычис- лено	найдепо	вычис- лено
1,5572	85,73	85,98	8,92	8,73	5,56	5,27
1,5530	85,68	85,97	9,03	9,02	5,44	5,01
1,5522	85,68	85,97	8,92	9,02	5,39	5,01
1,5480	85,77	85,95	8,98	9,26	5,02	4,77
1,5585	86,20	85,95	9,40	9,26	4,70	4,78
1,5542	85,82	85,93	9,34	9,50	4,85	4,55
1,5552	88,01	87,92	8,22	7,98	3,81	4,10
1,5708	87,68	87,52	8,72	8,53	4,24	3,94
1,5585	85,62	85,95	9,11	9,26	4,39	4,77
1,5545	86,30	85,93	9,64	9,50	4,48	4,55
1,5541	86,40	85,93	9,73	9,50	4,74	4,55
1,5463	86,05	85,92	9,64	9,71	4,40	4,35
1,5509	85,66	85,92	9,82	9,71	4,30	4,35
1,5552	86,00	85,91	9,78	9,91	4,40	4,11
1,5603	88,06	87,75	8,49	8,45	3,52	3,79
1,5650	87,42	87,67	8,94	8,67	3,83	3,65