

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

VIII. КОНДЕНСАЦИЯ ФЕНИЛИЗОПРОПИЛ- и ГОМОВЕРАТРИЛАМИНОВ  
 С ХЛОРАНГИДРИДАМИ  $\beta$ -ЗАМЕЩЕННЫХ  $\alpha,\beta$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ  
 КИСЛОТ

Э. А. МАРКАРЯН и Г. К. АИРАПЕТЯН

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

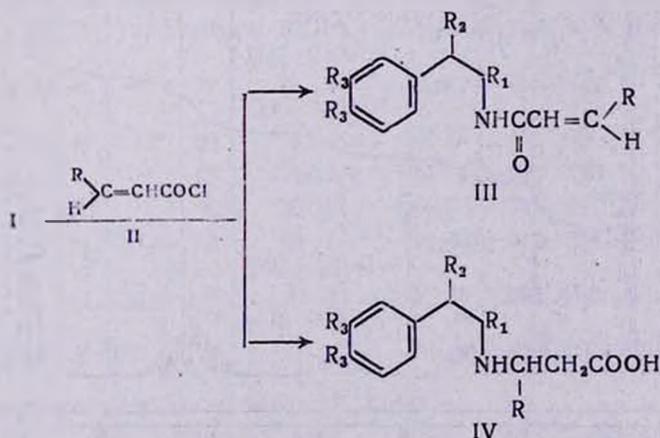
Поступило 22 II 1974

Изучена конденсация хлорангидридов непредельных кислот с фенилизопропилами-  
 нами и гомовератриламином. Выявлено, что наряду с амидами III образуются соответ-  
 ствующие аминокислоты IV. Получены дибромпроизводные амидов VI.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 6.

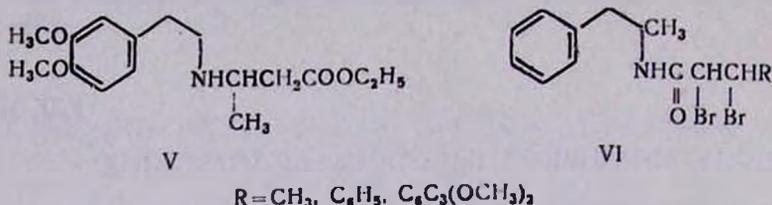
В синтезах некоторых сложных арилалкиламинов [1—3] и произ-  
 водных изохинолинов [4] ключевыми веществами, как правило, яв-  
 ляются замещенные амиды. Настоящая работа посвящена получению не-  
 насыщенных амидов III конденсацией гомовератриламина и фенилизо-  
 пропиламинов I с хлорангидридами акриловой, кротоновой, коричной и  
 диметоксикоричной кислот II.

Было показано, что в обычных условиях [5] в случае двух первых  
 хлорангидридов параллельно идет присоединение по двойной связи, при-  
 водящее к  $\beta$ -аминокислотам IV.



Строение аминокислот IV, помимо элементного анализа, подтверж-  
 дено ИК и масс-спектрами.

Этерификацией IV получен соответствующий аминоэфир V.



С целью повышения выходов амидов III (R = H, CH<sub>3</sub>) и предотвращения образования аминокислот IV нами исследованы различные температурные условия для конденсации I и II. Найдено, что в интервале 0—5° присоединения по двойной связи не происходит и выходы амидов достигают 70—94%. Применение пиридина вместо избытка применяемого амина приводит к понижению выходов на 10—25%. Чистота полученных амидов проверена ТСХ. В ИК спектрах всех амидов III четко различаются поглощения C=C связи (1665—1675), C=O амида (1625—1635) и ароматического кольца (1600—1605 см<sup>-1</sup>). Последнее иногда проявляется в виде плеча на несколько расширенной полосе амидного карбонила. Наличие этих групп подтверждается также химическими сдвигами (б. м. д.) в спектрах ПМР III (R = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>); для протона при двойной связи рядом с карбонилем—квартет при 5,50, для двух других протонов при двойной связи—дублеты при 6,30 (*цис*-) и при 7,98 (*транс*-), для ароматических протонов—синглет при 7,1 (рис.) Амиды III подвергнуты бромированию в дибромпроизводные VI, в ИК спектрах которых положение амидного карбонила смещено в сторону больших частот [6].

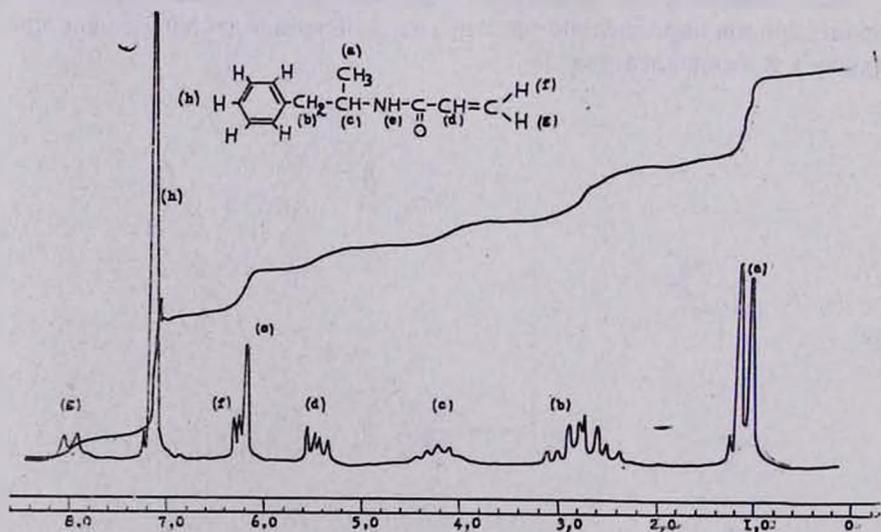


Рис. ПМР спектр амида III (R = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>).



пературу 0—5°. Перемешивают при этой температуре 2 часа, затем 4 часа при комнатной. Обработку проводят аналогично предыдущей. Масс-спектр III ( $R=R_1=R_2=H$ ,  $R_3=CH_3O$ ) дает молекулярный ион  $M^+ = 235$  и следующие осколки:  $m/e = 153$  [ $M-82$ ,  $(CH_3O)_2C_8H_7-\overset{+}{C}H_2-$ ];  $m/e = 55$  ( $M-180$ ,  $-\overset{+}{C}-CH=CH_2$ ).



IV ( $R=H, CH_3$ ). Конденсируют 0,1 моля хлорангидрида II ( $R=H$ ,  $CH_3$ ) с 0,2 моля амина I в 150 мл абс. бензола. Смесь кипятят 7 час., затем подщелачивают 10% раствором карбоната натрия до pH 9—10. Бензольный и водный слои отделяют.

Бензольный слой промывают разбавленной соляной кислотой (1:10), водой и после отгонки растворителя амид кристаллизуют или перегоняют в вакууме. Выход 20—45%. Водно-щелочной раствор промывают бензолом, подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:10) до pH 2—3 и воду отгоняют досуха в вакууме водоструйного насоса на водяной бане. Остаток—гидрохлорид аминокислоты, перекристаллизовывают из абс. метанола или переводят в аминокэфир. Для получения свободной аминокислоты гидрохлорид обрабатывают безводным пиридином, добавляют бензол, гидрохлорид пиридина фильтруют и растворитель отгоняют. Аминокислоту кристаллизуют из абс. метанола.

IV ( $R=R_1=CH_3$ ,  $R_2=R_3=H$ ). Выход 20%, т. пл. 158—159°. Найдено %: C 70,48; H 8,54; N 6,25.  $C_{13}H_{19}NO_2$ . Вычислено %: C 70,58; H 8,62. N 6,34.

IV ( $R=CH_3$ ,  $R_1=R_2=H$ ,  $R_3=CH_3O$ ). Выход 25%, т. пл. 68—69°. Найдено %: N 5,32.  $C_{14}H_{21}NO_4$ . Вычислено %: N 5,24. Масс-спектр:  $m/e = 180$  ( $C_{10}H_{14}NO_2$ —аминная часть),  $m/e = 87$  ( $C_4H_7O_2$ —кислотная часть). Пикрат, т. пл. 174—175° (из спирта). Найдено %: N 11,26.  $C_{14}H_{21}NO_4 \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$ . Вычислено %: N 11,29.

Гидрохлорид IV ( $R=R_2=R_3=H$ ,  $R_1=CH_3$ ). Выход 20%, т. пл. 139—141°. Найдено %: Cl 12,61; N 5,85.  $C_{12}H_{17}NO_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: Cl 12,49; N 5,74.

Этерификация IV ( $R=CH_3$ ,  $R_1=R_2=H$ ,  $R_3=CH_3O$ ). Гидрохлорид аминокислоты растворяют в абс. спирте, фильтруют, добавляют 1—2 капли конц. серной кислоты и кипятят с обратным холодильником 6 час. Спирт отгоняют, добавляют 20—25 мл воды, подщелачивают 10% раствором карбоната натрия до pH 9—10. Экстрагируют эфиром и сушат над сернистым натрием. После отгонки растворителя обрабатывают эфирным раствором хлористого водорода и выделяют гидрохлорид аминокэфира с т. пл. 97—98°. Выход 70%. Найдено %: N 4,52; Cl 10,91.  $C_{15}H_{23}NO_4 \cdot HCl$ . Вычислено %: N 4,41; Cl 11,12. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3200—3400 (ши-

рокая полоса, ассоциированная  $\text{>N-H}$ ); 1730 ( $-\overset{O}{\parallel}{C}-$ ); 1605 (ароматическое кольцо). Масс-спектр аминокэфира V дает молекулярный ион  $M^+ = 295$ .

*Получение дибромида VI (R=CH<sub>3</sub>).* К раствору 6,5 г (0,032 моля) амида III в 100 мл хлороформа при освещении эл. лампой в 300 вт и перемешивании прикапывают 6,2 г (0,038 моля) брома, поддерживая температуру 28—30°. Перемешивание при освещении продолжают еще 2 часа. Растворитель отгоняют, добавляют 50 мл бензола и снова отгоняют. Повторяют эту процедуру до обесцвечивания отгона. Красноватые кристаллы промывают на фильтре петролейным эфиром до обесцвечивания. Дибромид перекристаллизовывают из смеси хлороформ-петролейный эфир (1:1). Т. пл. 112—114°. Выход 95%. Чистота проверена ТСХ, R<sub>f</sub> 0,45. Найдено %: N 3,46; Br 43,95. C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>Br<sub>2</sub>NO. Вычислено %: N 3,85; Br 44,02. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 3300 (>N—H); 1700 (—C=O).

Аналогично получены:

VI (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Т. пл. 126—127°, выход 86%. Найдено %: N 2,26; Br 30,49. C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>NO. Вычислено %: N 2,66; Br 30,43. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 3340 (>N—H); 1670 (—C=O).

VI [R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Т. пл. 163°, выход 90%. Найдено %: N 2,70; Br 33,05. C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено %: N 2,89; Br 32,90. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 3280 (>N—H); 1670 (—C=O).

ԱՐԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

VIII. Ֆենիլիզոպրոպիլ- եւ շոտովերատրիլամինների Կոնդենսացիան β-Տեղափոխված α,β-ՉՉԱԳԵՑԱՄ ԲԹՈՒՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՆԶԻԿԻԿԻՆԵՐԻ ՉԵՏ

Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Գ. Կ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ֆենիլիզոպրոպիլամինները և շոտովերատրիլամինը (I) կոնդենսացվել են ալրիլա-, կրոտոնա-, դարչնա- և դիմեթոքսիդարչնաթթուների քլորանհիդրիդների (II) հետ և ստացվել համապատասխան ամիդներ (III): Ապացուցված է, որ ալրիլ- և կրոտոնաթթուների դեպքում ամիդների հետ միաժամանակ ստացվում են նաև ամինաթթուներ (IV):

DERIVATIVES OF ARYLALKYLAMINES

VIII. THE CONDENSATION OF PHENYLISOPROPYL- AND HOMOVERATRILAMINES WITH β-SUBSTITUTED α,β-UNSATURATED ACID CHLORIDES

E. A. MARKARIAN and G. K. HAIRPETIAN

By condensation of phenylisopropylamines and homoveratrylamine with unsaturated acid chlorides the unsaturated amides have been ob-

tained. It has been shown that during condensation of homoveratrylamine with acrylic and crotonic acid chlorides, the corresponding aminoacids are produced. Subsequent bromination of the unsaturated amides lead to the corresponding dibromoacids.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Авт. свид. 203694, Бюлл. изобр. № 21, 1966.
2. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, А. В. Казарян, Арм. хим. ж., 22, 325 (1969).
3. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Арм. хим. ж., 24, 791 (1971).
4. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, Э. С. Марашян, ХГС, 1971, 637.
5. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Р. А. Александян, Г. А. Хоренян, Р. С. Балаян, Ж. С. Арустамян, Арм. хим. ж., 24, 703 (1971).
6. Л. Беллами, «Новые данные по ИК спектрам сложных молекул», Изд. «Мир», М., 1971, стр. 195.