

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОКИСЛОТ

1. СИНТЕЗ 2,7-ДИАЛКИЛ-2-АМИНООКТЕН-4-ДИОВЫХ-1,8 КИСЛОТ И ИХ 4,5-ДИХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

М. А. МАНУКЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 VIII 1975

Синтезом Габриэля из диэтиловых эфиров 2,7-диалкил-2-хлороктен-4-диовых-1,8 кислот и их 4,5-дихлорпроизводных получены соответствующие α-аминодикарбоновые кислоты. Исходные эфиры хлоркислот получены из 2,7-диалкилоктен-4-диовых-1,8 кислот и их 4,5-дихлорпроизводных.

Табл. 4, библиограф. ссылок 3.

Литературные сведения по синтезу аминокислот весьма скудны и относятся к предельным кислотам [1]. Что касается непредельных аналогов, то сведений по их синтезу нет. Это обстоятельство, вероятно, объясняется отсутствием препаративно удобных способов получения исходных непредельных галогенкислот.

В настоящей работе изучалась возможность синтеза непредельных восьмиуглеродных аминокислот с различными заместителями. Исходными соединениями служили ранее нами полученные 2,7-диалкилоктен-4-диовые-1,8 кислоты и их 4,5-дихлорпроизводные (I) [2].

Из вышеуказанных кислот по [3] были получены диэтиловые эфиры монохлордикарбоновых кислот, с той разницей, что I были сперва превращены в моноэтиловые эфиры, затем свободная карбоксильная группа взаимодействием с SOCl_2 была превращена в хлорангидрид (II). Полученный таким образом монохлорангидрид моноэтилового эфира I хлорировали в α-положение при помощи PCl_5 . Обработка продуктов реакции абсолютным этиловым спиртом привела к диэтиловым эфирам 2,7-диалкил-2-хлороктен-4-диовых-1,8 кислот и их 4,5-дихлорпроизводным II. Взаимодействием II с фталимидом калия в среде диметилформамида получены соответствующие фталимидные производные, гидролиз которых без дополнительной очистки смесью уксусной и соляной кислот привел к гидрохлоридам 2,7-диалкил-2-аминооктен-4-диовых-1,8 кислот и их 4,5-дихлорпроизводным.



I



килоктен-4-диовой-1,8 кислоты или ее 4,5-дихлорпроизводного в 20 мл сухого бензола прилили 0,03 моля хлористого тионила. Смесь нагревали на водяной бане 2 часа. Образовавшийся хлорангидрид фракционировали в вакууме (табл. 1). Затем к хлорангидриду добавили 0,03 моля PCl_5 и смесь нагревали при 140—150° 4 часа. Отогнали образовавшийся треххлористый фосфор и к остатку прилили 10 мл абс. этилового спирта. После отгонки избытка спирта фракционировали в вакууме (табл. 3).

Таблица 2
Моноэтиловые эфиры 2,7-диалкилоктен-4-диовых-1,8 кислот
и их 4,5-дихлорзамещенных

R	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	Cl	C	H	Cl
C_2H_5	H	81	157—160/3	1,4570	1,0023	65,45	9,10	—	65,62	9,38	—
C_3H_7	H	85	165—167/3	1,4580	0,9819	67,30	9,71	—	67,60	9,85	—
C_4H_9	H	89	180—182/3	1,4600	0,9715	69,55	9,88	—	69,23	10,25	—
C_5H_{11}	H	86	185—187/8	1,4625	0,9621	70,10	10,11	—	70,60	10,59	—
C_2H_5	Cl	80	168—170/3	1,4800	1,1700	50,89	6,87	21,50	51,69	6,77	21,84
C_3H_7	Cl	83	176—177/3	1,4818	1,1557	54,15	7,10	20,32	54,39	7,36	20,11
C_4H_9	Cl	84	188—189/3	1,4825	1,1111	56,51	7,79	18,41	56,69	7,87	18,63
<i>изо</i> - C_5H_{11}	Cl	79	191—192/3	1,4810	1,0885	58,24	8,53	17,05	58,68	8,31	17,36

Таблица 3
Диэтиловые эфиры 2,7-диалкил-2-хлороктен-4-диовых-1,8 кислот
и их 4,5-дихлорпроизводных

R	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	Cl	C	H	Cl
C_2H_5	H	80	140—141/2	1,4622	1,0482	60,19	8,54	11,02	60,28	8,47	11,14
C_3H_7	H	82	162—163/3	1,4663	1,0355	63,45	9,14	10,15	62,34	8,94	10,27
C_4H_9	H	83	170—171/2	1,4700	1,0222	64,51	9,57	9,31	64,08	9,34	9,50
C_5H_{11}	H	78	179—181/2	1,4716	1,0130	65,89	9,37	8,90	65,59	9,69	8,82
C_2H_5	Cl	84	165—166/2	1,4710	1,1581	49,90	6,73	27,78	49,54	6,45	27,48
C_3H_7	Cl	79	171—172/2	1,4722	1,1356	51,69	6,61	25,50	51,98	6,97	25,63
C_4H_9	Cl	80	175—176/1	1,4730	1,1143	54,67	7,30	23,76	54,13	7,44	24,00
<i>изо</i> - C_5H_{11}	Cl	77	181—183/2	1,4734	1,0935	55,70	8,05	22,30	55,99	7,84	22,58

Для диэтилового эфира 2,7-дибутил-2-хлороктен-4-диовой-1,8 кислоты найдено иодное число 67,35, вычислено 67,82.

Гидрохлориды 2,7-диалкил-2-аминооктен-4-диовых-1,8 кислот и их 4,5-дихлорпроизводных. Смесь 0,0125 моля диэтилового эфира 2,7-диал-

кил-2-хлороктен-4-диовой-1,8 кислоты или ее 4,5-дихлорпроизводного. 30 мл сухого диметилформаида и 0,0125 моля фталимида калия кипятили 10 час, затем охладили и отфильтровали хлористый калий. Отогнали диметилформамид, а оставшееся фталимидное производное растворили в хлороформе. Выпавший осадок отфильтровали, отогнали. Остаток фталимидного производного гидролизovali смесью соляной и уксусной кислот нагреванием в течение 10 час. Водный слой выпарили. Образовавшийся гидрохлорид промыли эфиром и высушили (табл. 4).

Таблица 4

Гидрохлориды 2,7-диалкил-2-аминооктен-4-диовых-1,8 кислот и их 4,5-дихлорпроизводных

R	X	Выход, %	Т. пл., °C/мм	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
C ₂ H ₅	H	86	116—118	51,38	8,15	5,11	12,56	51,52	7,87	5,00	12,70
C ₄ H ₉	H	82	109—112	57,64	8,76	4,32	10,26	57,22	8,94	4,17	10,58
C ₈ H ₁₁	H	78	66—68	59,14	9,15	3,80	9,68	59,42	9,35	3,85	9,76
C ₂ H ₅	Cl	75	68—71	41,18	5,37	3,87	30,34	41,32	5,74	4,01	30,56
C ₂ H ₅	Cl	73	89—91	44,38	6,05	3,58	28,45	44,62	6,37	3,72	28,28
μ ₃₀ -C ₈ H ₁₁	Cl	72	97—99	49,55	7,12	3,05	24,29	49,94	7,39	3,23	24,62

ՊԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

I. 2,7-ԴԻԱԿԻԼ-2-ԱՄԻՆՈ-4-ՕԿՏԵՆ-1,8-ԴԻԹՔՈՒՆԵՐԻ և ՆՐԱՆՑ 4,5-ԴԻԲԼՈՐԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Մ. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Ա. ՀԱԿՆԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Գարրիելի եղանակով 2,7-դիալկիլ-2-քլոր-4-օկտեն-1,8-դիթթոնների և նրանց 4,5-դիքլորածանցյալների դիէթիլէսթերներից ստացված են համապատասխան α-ամինադիթթոններ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINO ACIDS

I. SYNTHESIS OF 2,7-DIALKYL-2-AMINO-4-OCTEN-1,8-DICARBOXYLIC ACIDS AND THEIR 4,5-DICHLORO DERIVATIVES

M. A. MANUKIAN, A. A. HAKHAZARIAN and M. T. DANGHIAN

The title compounds were synthesised from 2,7-dialkyl-2-chloro-4-octen-1,8 dicarboxylic acids and their 4,5-dichlorodiethylester derivatives by the Gabriel method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, Т. Т. Васильев, Изв. АН СССР, ОХН, 826, 1958; T. P. Waalke, W. S. Fones, J. White, J. Am. Chem. Soc., 72, 5760 (1950); S. Gabriel, Ber. 20, 224 (1887).
2. Г. М. Шахназарян, В. А. Ахумян, А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 656 (1964); А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, К. С. Бадалян, М. Т. Дангян, ХГС, 1590 (1971); Л. А. Хачатрян, А. А. Ахназарян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 1774 (1970); Л. А. Хачатрян, А. А. Ахназарян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, XI, 36 (1975).
3. А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, М. А. Манукян, М. С. Саркисян, Авт. свид. СССР, № 368230, Бклл. изобр. от 13.XI.1979.