

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ ДИАМИНОВ И ДИАЛКИЛАМИНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ

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

Ереванский государственный университет

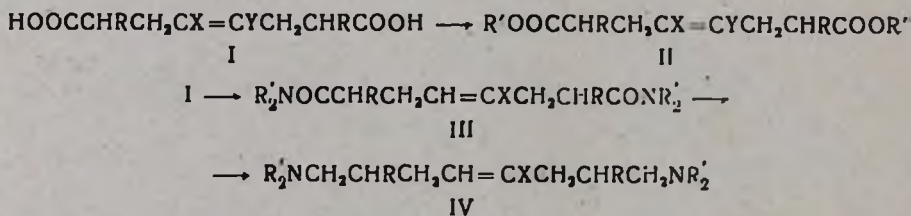
Поступило 23 VI 1976

Взаимодействием дихлорангидридов 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот с аминоспиртами или первичными аминами получены соответствующие аминокэфиры и диамины.

Табл. 3, библи. ссылок 4.

Известно, что некоторые производные двухосновных карбоновых кислот обладают курареподобной или ганглиоблокирующей активностью [1—3]. В настоящей работе с целью изучения активности синтезированы производные непредельных аналогов пробковой кислоты.

2,7-Диалкил-4-октен-1,8-диовые кислоты [1] превращены в соответствующие дихлорангидриды, из которых взаимодействием с аминоспиртами или аминами получены аминокэфиры 2,7-диалкил-4,5-дизамещенных (или незамещенных)-4-октен-1,8-диовых кислот (II) или диамины (III). Последние восстановлением алюмогидридом лития (АГЛ) превращены в диамины. Из II и III получены четвертичные аммониевые соли.



Испытания показали слабую гипотензивную активность у дийодметилата бис[(β-диметиламино)этилового эфира]-2,7-дипропил-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовой кислоты и слабую антибактериальную активность в отношении грамположительных бактерий у дийодметилатов бис[(β-диметиламино)этилового эфира]-2,7-диизобутил-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовой и бис[(β-диметил-γ-диметиламино)пропилового эфира]-2,7-дибутил-4-октен-1,8-диовой кислот].

Экспериментальная часть

Чистота всех полученных веществ проверялась ГЖХ и ТСХ. Строение некоторых соединений подтверждено данными ИК спектроскопии.

Таблица 1

Диалкилампиноалкиловые эфиры 2,7-диалкил-4,5-дизамещенных (или пезамещенных)-4-октен-1,8-диовых кислот

R	R'	X	Y	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %				Вычислено, %				Т. пл. подметн- латов, °C
								C	H	N	Cl	C	H	N	Cl	
C ₂ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂	H	H	89	209—211/2	0,9499	1,4620	67,40	11,00	6,45	—	67,61	10,60	6,57	—	—
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂	H	H	82	211—213/2	0,9448	1,4620	67,70	10,70	6,40	—	67,61	10,79	6,57	—	—
C ₃ H ₇	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂	H	H	88	218—220/2	0,9421	1,4630	68,45	11,25	6,20	—	68,72	11,01	6,16	—	102—104
C ₄ H ₉	(CH ₃) ₂ NCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂	H	H	94	217—219/1	0,9255	1,4625	70,15	11,10	5,35	—	70,59	11,37	5,49	—	152—154
C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂	Cl	Cl	92	203—204/1	1,0776	1,4770	54,90	7,95	6,25	16,40	54,67	8,20	6,38	16,17	153—155
C ₃ H ₇	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂	Cl	Cl	86	225—227/2	1,0592	1,4750	56,20	8,90	5,80	15,60	56,53	8,56	6,00	15,20	140—142
C ₄ H ₉	(CH ₃) ₂ NCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂	Cl	Cl	88	233—235/3	1,0214	1,4800	62,00	9,49	4,73	12,00	62,17	9,67	4,83	12,25	154—156
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂	Cl	Cl	83	197—199/1	1,0532	1,4800	58,40	8,55	5,55	14,10	58,18	8,88	5,60	14,34	146—148
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂	H	Cl	87	188—190/1	0,9942	1,4795	66,35	10,20	5,20	6,85	66,12	10,47	5,14	6,52	—

Диалкиламиноалкиловые эфиры 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот. К охлажденному до 0—5° раствору 0,01 моля дихлорангидрида 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовой кислоты в 20 мл абс. бензола при перемешивании прикапывалось 0,04 моля аминоспирта. Реакционная смесь кипятилась 2 часа. Образовавшийся осадок отфильтровывался. Фильтрат после отгонки растворителя подвергался фракционированию (табл. 1).

Диамиды 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот и их 4-метилзамещенных. Получены аналогично предыдущему из дихлорангидрида кислоты I и диэтиламина (табл. 2).

Таблица 2

Диамиды 2,7-диалкил-4-октен-1,8-диовых кислот и их 4-метилпроизводных

R	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	N	C	H	N
C ₃ H ₇	H	85	203—205/2	0,9481	1,4801	71,25	11,08	7,90	71,00	11,24	8,28
C ₃ H ₇	H	86	210—212/2	0,9407	1,4818	72,00	11,67	7,72	72,13	11,47	7,65
изо-C ₄ H ₉	H	82	216—218/1	0,9340	1,4823	72,87	11,80	7,30	73,09	11,68	7,10
C ₃ H ₇	CH ₃	88	208—210/1	0,9415	1,4829	72,50	11,40	7,25	72,63	11,58	7,37
C ₄ H ₉	CH ₃	80	218—220/1	0,9385	1,4840	73,28	11,90	6,80	73,53	11,76	6,86
изо-C ₅ H ₁₁	CH ₃	79	213—215/1	0,9343	1,4848	74,62	11,70	6,35	74,31	11,92	6,42

1,8-бис(Диэтиламино)-2,7-диалкил-4-октены и их 4-метилзамещенные. Смесь 0,15 моля АГЛ в эфире, 20 мл абс. бензола и 0,05 моля диамиды кислоты II кипятилась 4 часа на водяной бане. После охлаждения прибавлялось 15 мл воды и смесь перемешивалась еще в течение часа. Бензольный раствор декантировался с осадка, последний промывался абс. бензолом. Растворитель удалялся и остаток фракционировался в вакууме (табл. 3).

Таблица 3

1,8-бис(Диэтиламино)-2,7-диалкил-4-октены и их 4-метилзамещенные

R	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. пикратов, °C
						C	H	N	C	H	N	
C ₃ H ₇ *	H	93	152—154/2	0,8420	1,4650	77,27	13,70	9,10	77,42	13,54	9,03	—
C ₃ H ₇	H	91	160—162/1	0,8444	1,4661	78,40	13,45	8,27	78,10	13,61	8,28	157—158
C ₄ H ₉	H	92	169—171/2	0,8465	1,4670	78,88	13,47	7,56	78,68	16,66	7,65	—
C ₃ H ₇	CH ₃	89	170—172/2	0,8452	1,4669	78,17	13,41	7,80	78,41	13,63	7,95	—
изо-C ₅ H ₁₁	CH ₃	87	183—185/2	0,8497	1,4700	79,65	13,90	6,68	79,41	13,72	6,86	163—164

* Т. пл. йодметилата 162—163°.

ՈՐՈՇ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈԱԼԿԻԼ
ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Հ. ՀԱԿՆԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

2,7-Դիալկիլ-4,5-դիտեղակալված (կամ չտեղակալված) 4-օկտեն-1,8-դի-
թթուների դիքլորանհիդրիդների և ամինոսպիրտների կամ առաջնային ամին-
ների փոխադրեցությունից ստացվել են համապատասխան ամինոէսթերները
և դիամինները: Վերջինների վերականգնումը հանգեցրել է դիամինների:

SYNTHESIS OF SOME UNSATURATED DIAMINES
AND DIALKYLAMINOALKYL ESTERS

A. H. HAKHNAZARIAN, M. A. MANUKIAN and M. T. DANGHIAN

By reaction of dichloranglides of 2,7-dialkyl-4-octen-4,8-dioic acids with aminoalcohols or primary amines have been synthesised corresponding aminoesters and dialkylaminoalkylesters.

The corresponding aminoesters and dialkylaminoalkyl esters have been obtained by the interaction of 2,7-dialkyl-4,5-substituted or non substituted 4-octen-1,8-dicarboxylic acid chlorides with aminoalcohols or primary amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиан, ДАН Арм. ССР, 25, 125 (1967);
А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиан, Изв. АН Арм. ССР, 12, 359
(1959); О. Л. Мнджоян, Л. М. Тоскунина, Арм. хим. ж., 21, 312 (1968);
Н. В. Климова, Л. Н. Лаврова, М. И. Шмирян, Д. Н. Ибадева, Хим. фарм. ж.,
1976, 28.
2. R. B. Barlow, H. R. Jng, Brit. J. Pharmacol., 3, 298 (1948).
3. А. Л. Мнджоян, Н. М. Оганджян, Изв. АН Арм. ССР, 12, 291 (1959).
4. А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, К. С. Бадалян, М. Т. Дангян, ХГС, 1971, 1590;
А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 11,
35 (1975); А. А. Ахназарян, Л. А. Хачатрян, М. А. Манукян, М. Т. Дангян,
ЖОрХ, 6, 1774 (1970).