

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

IX. КОНДЕНСАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛЭТИЛАМИНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ

Э. А. МАРҚАРЯՆ և Գ. Կ. ԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

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

Поступило 3 XII 1977

Изучена реакция присоединения замещенных фенилэтиламинов I к хлорангидридам (II) и амидам (III) α,β -ненасыщенных кислот. Найдены оптимальные условия конденсации, приводящие к N'-арилалкиламидам N-арилалкилзамещенных β -аланинов IV. Рассмотрены ИК и масс-спектры.

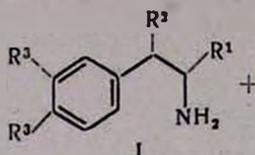
Табл. 1, библиограф. ссылки 1.

Ранее была исследована конденсация замещенных фенилэтиламинов с хлорангидридами α,β -ненасыщенных кислот [1]. Было показано, что в случае хлорангидридов акриловой и кротоновой кислот (IIa, б) наряду с N-арилалкилзамещенными амидами получают производные N-арилалкилзамещенных β -аланинов.

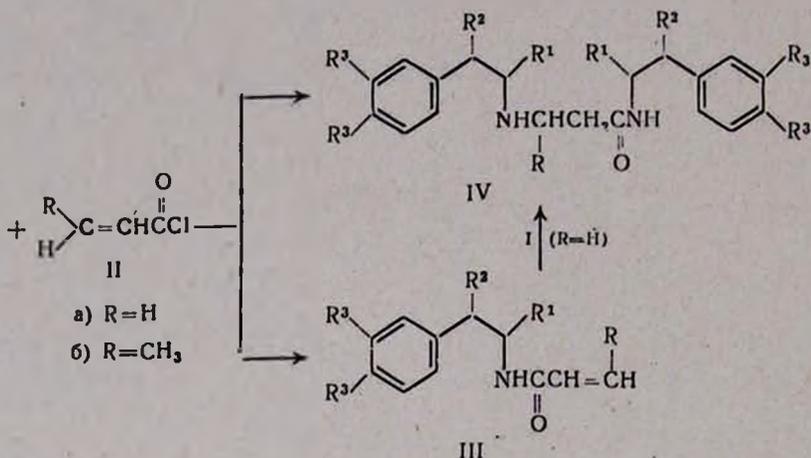
В настоящей работе проведена конденсация замещенных фенилэтиламинов I а-в с хлорангидридами (IIa, б) и амидами акриловой и кротоновой кислот (III).

Установлено, что при конденсации аминов I а-в и хлорангидридов II а, б, взятых в соотношении 3:1, при 20—75° в индифферентном растворителе получают N'-арилалкиламидам N-арилалкилзамещенных β -аланинов IV. Образование N,N'-арилалкиламидов замещенных β -аланинов IV может происходить как через продукты присоединения, так и через N-арилалкиламидам акриловой и кротоновой кислот III.

В ИК спектрах N'-арилалкиламидов N-арилалкилзамещенных β -аланинов присутствуют полосы поглощений ассоциированных аминной и амидной N-H групп (3150—3350 см^{-1}), а также амидного карбонилла (1670—1680 см^{-1}). Масс-спектр N-фенилизопропил- β -аланина (IV, R=H, R¹=CH₃, R²=R³=H) дает молекулярный ион M⁺=324 и фрагментацию, подтверждающую его строение.



а) $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=H$; б) $R^1=R^2=H$, $R^3=CH_3$; в) $R^1=R^2=H$, $R^3=CH_3O$



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры—на спектрометре MX-1303 прямым вводом при 100° , $U=50$ в, $J=1,5$ ма. ТСХ проведена на окиси алюминия II ст. активности, элюент—бензол-ацетон (4:1).

N'-Арилалкиламиды *N'*-арилалкилзамещенных β -аланинов IV. А. К 13,5 г 0,1 моля фенилпропиламина (Ia) в 150 мл абс. бензола при 20° быстро прикапывают 3,12 г (0,03 моля) хлорангидрида кротоновой кислоты (IIб) и смесь кипятят 6 час. По окончании смесь подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:10) до pH 2—3, кислый водный слой отделяют, экстрагируют бензолом, подщелачивают 10% раствором карбоната натрия до pH 9—10 и основание экстрагируют эфиром. После удаления растворителя остаток фракционируют в вакууме (табл.).

Из бензольного слоя после подкисления реакционной смеси выделяют 2,0 г (30,8) *N'*-(фенилпропил)амида кротоновой кислоты (III; $R=R^1=CH_3$, $R^2=R^3=H$). *N,N'*-Арилалкиламиды замещенных β -аланинов IV (б, г, е) получают аналогично (табл.).

Б. 1) К 0,24 моля амина Ia в 200 мл абс. бензола при охлаждении льдом прибавляют 7 г (0,08 моля) хлорангидрида акриловой кислоты, поддерживая температуру $0-5^\circ$ [1]. Затем перемешивают 4 часа при комнатной температуре, кипятят 6 час. и обрабатывают аналогично «А». Выход IVa 12 г (48,0%).

2) В 100 мл толуола растворяют 0,04 моля N-фенилизопропиламина да акриловой кислоты (III; R=H, R¹=CH₃, R²=R³=H) и 0,04 моля амина Ia. Смесь кипятят 6 час., обрабатывают аналогично «А». Выход IVa 92,4%.

Таблица

N'-Арилалкиламинды N-арилалкиламещенных β-аланинов IV

IV	R	R ¹	R ²	R ³	Выход, %	Т. кип., °C/мм.	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида, °C
							C	H	N	C	H	N	
а	H	CH ₃	H	H	92	190—195/0,5	77,48	8,72	8,46	77,74	8,69	8,63	136—137
б	CH ₃	CH ₃	H	H	36	*	78,21	8,79	8,30	78,06	8,94	8,27	149—150
в	H	H	CH ₃	H	61	188—190/0,3	77,56	8,73	8,51	77,74	8,69	8,63	139—140
г	CH ₃	H	CH ₃	H	22	143—144/0,7	78,18	8,76	8,40	78,06	8,94	8,27	150—151
д	H	H	H	CH ₃ O	44	210—215/3	66,60	7,40	6,61	66,48	7,52	6,74	**
е	CH ₃	H	H	CH ₃ O	27	140—142/0,2	67,27	7,47	7,43	67,11	7,74	6,52	110—111

* Кристаллизуется при перегонке, т. пл. 58—60°.

** Гидрохлорид — маслообразное вещество.

Масс-спектр N'-(фенилизопропил)амида N-фенилизопропил-β-аланина (IVa): M⁺=324; m/e=190/M-134, C₆H₅CH₂CH(CH₃)NHCH₂CH₂C⁺=O; m/e=219/M-105, C₆H₅CH₂CH(CH₃)NH—CO—CH₂CH₂NH⁺CH₂; m/e=233/M-91, C₆H₅CH₂CH(CH₃)NH—CO—CH₂CH₂NH⁺CH(CH₃).

Аналогично получают IV в, д (табл.).

ԱՐԻԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

IX ՏԵՂԱԿԱԿԱՍ ՑՆՆԻԼԻԹԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԿՈՆԻՆՍՈՒՄԸ
α,β- ՉԱԳԵՑԱՍ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՉԵՑ

Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Գ. Կ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տեղակալված ֆենիլէթիլամինների (Iա-գ) միացման ռեակցիան α,β-չհագեցած βթունների քլորանհիդրիդների (IIա, բ) հետ, որի հետևանքով ստացվում են N,N'-արիլալկիլտեղակալված β-ալանինի ածանցյալներ (IV): Առաջարկված են վերջինների ստացման համար լավագույն պայմանները: Հետազոտված են ստացված միացուբյունների իԿ և մասս-սպեկտրները:

ARYLALKYLAMINE DERIVATIVES

IX. CONDENSATION OF SUBSTITUTED PHENYLETHYLAMINES WITH
 α,β -UNSATURATED ACID DERIVATIVES

E. A. MARKARIAN and G. K. HAYRAPETIAN

The condensation reaction of substituted phenylethylamines with the α,β -unsaturated acid chlorides (II) and amides (III) has been investigated and shown to produce amino-amides (IV).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 28, 318 (1975).