

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.589+547.566

О РЕАКЦИИ β-АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С
 МОНОЭТАНОЛАМИНОМ И ДИЭТАНОЛАМИНОМ

С. Г. АГБАЛЯН, Р. Дж. ХАЧИКЯН и К. И. ТУМАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VI 1977

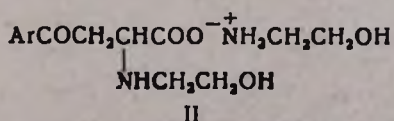
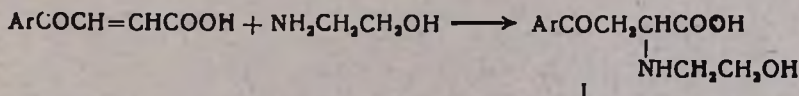
Реакция β-ароилакриловых кислот с моноэтанол амином приводит к образованию β-аронил-α-(2-оксипропиламино)пропионовых кислот или их солей с моноэтанол амином.

Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

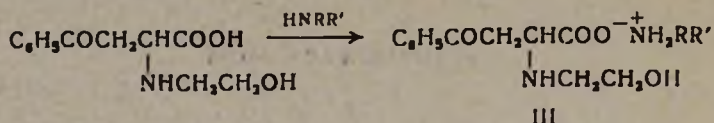
Реакции β-ароилакриловых кислот с соединениями, имеющими две реакционноспособные нуклеофильные группы, мало изучены. Исследование реакции присоединения по двойной связи β-ароилакриловых кислот моно- и диэтанол аминов может представить интерес, поскольку известно, что как спирты, так и амины способны взаимодействовать с двойной связью этих кислот [1].

Нужно было полагать, что в отсутствие катализаторов моноэтанол амин образует с β-ароилакриловыми кислотами производные α-амино-β-аронилпропионовых кислот. Нашими опытами было показано, что в зависимости от экспериментальных условий образуются α-аминокислоты I или их соли II. При проведении реакции в воде при комнатной температуре через 2—3 дня выпадают осадки аминокислот I. Согласно данным ИКС, они являются внутренними солями, поскольку в их спектрах не имеется полос поглощения кислотной карбонильной группы, однако присутствуют полосы поглощения, характерные для солей аминов.

Взаимодействие β-ароилакриловых кислот с избытком моноэтанол амина приводит к образованию солей II. Те же соли были получены из α-аминокислот I и моноэтанол амина.

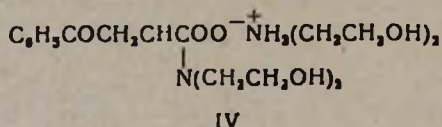


Осуществлены также реакции аминокислот I с метил- и диэтиламинами и получены соли III.



а) $R=\text{H}$, $R'=\text{CH}_3$; б) $R=R'=\text{C}_2\text{H}_5$

В отличие от моноэтаноламина диэтаноламин не вошел в реакцию с β -ароилакриловыми кислотами при комнатной температуре. Реакцию не удалось осуществить и в присутствии эквимольных количеств едкого кали. Нагреванием β -бензоилакриловой кислоты с диэтаноломином на водяной бане была получена соль IV. Различие в поведении моно- и диэтанолamina можно объяснить стерическими затруднениями.



Необходимо отметить, что при изучении реакций β -ароилакриловых кислот с различными аминами ранее не было замечено образования солей аминов. Помимо α -аминокислот, были получены амиды в реакциях с высококипящими аминами [2, 3].

Экспериментальная часть

Хроматографирование солей проводили на силуфол в системе спирт—дистиллированная вода, 1:1. ИК спектры получили на приборе UR-10 (KBr).

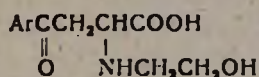
β -Ароил- α -(2-оксиэтиламино)пропионовые кислоты (I). К суспензии 0,01 моля β -ароилакриловой кислоты в 10 мл воды добавили 0,63 г (0,012 моля) моноэтаноламина. Реакционную смесь выдерживали 2—3 дня при комнатной температуре. Образовавшийся объемистый осадок I отфильтровали, промыли водой и очистили перекристаллизацией из растворителей, указанных в таблице. ИК спектр, см^{-1} : 1680—1660 ($\text{C}=\text{O}$ кетон), 2600—2000 ($>\text{NH}_2^+$), 3140, 3290—3230 ($-\text{NH}_2$).

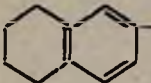
Гидрохлориды получили действием раствора хлористого водорода в метаноле на аминокислоты I при комнатной температуре.

Взаимодействие β -бензоилакриловой кислоты с моноэтаноламином или диэтаноломином при нагревании. К суспензии 1,76 г (0,01 моля) β -бензоилакриловой кислоты в 10 мл воды добавили 0,02 моля моноэтаноламина или диэтанолamina, реакционную смесь нагревали на водяной бане досуха. Маслообразный остаток обработали эфиром,

затем ацетоном. образовавшиеся гигроскопичные кристаллы высушили в эксикаторе, получили соль II с т. пл. 260—262°, выход 53%. Найдено %: N 9,31. $C_{14}H_{22}N_2O_5$. Вычислено %: N 9,39 и соль IV с выходом 51%, R_f 0,85. Найдено %: N 6,84. $C_{18}H_{30}N_2O_7$. Вычислено %: N 7,30.

Таблица



Ag	Выход, %	Т. пл., °С растворитель для кристал- лизации	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл., °С гидро- хлорида
			C	H	N	C	H	N	
C_6H_5	86	145—146 спирт—ацетон	61,18	6,01	6,17	61,17	6,36	5,90	139
$n\text{-CH}_3C_6H_4$	91	168—170 спирт—метанол	62,19	6,90	6,01	62,14	6,80	5,57	152—153
$n\text{-CH}_3OC_6H_4$	93	172—173 спирт—ацетон	58,04	6,33	5,30	58,42	6,41	5,24	92—93
	87	121—123 спирт—эфир— ацетон	64,42	7,29	5,25	64,74	7,53	4,97	— гигро- скопич.

Взаимодействие β-бензоил-α-(2-оксиэтиламино)пропионовой кислоты с аминами. К 1,76 г (0,005 моля) кислоты I ($Ag = C_6H_5$) добавили 0,01 г соответствующего амина, после чего реакцию смесь нагревали 2 часа на водяной бане. Образовавшиеся вязкие соли многократно обрабатывали сухим эфиром и высушивали в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Получили соль II с выходом 78%, R_f 0,85. Найдено %: N 9,70. $C_{14}H_{22}N_2O_5$. Вычислено %: N 9,39; соль III а с выходом 90%, R_f 0,83. Найдено %: N 9,94. $C_{13}H_{20}N_2O_4$. Вычислено %: N 10,45, а также соль IIIб с выходом 82%, R_f 0,85. Найдено %: N 9,22. $C_{16}H_{26}N_2O_4$. Вычислено %: N 9,09.

ՄՈՆՈ- Լ ԴԻԷԹԱՆՈՒԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻԱՆ β-ԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹԹՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ս. Գ. ԱՂԱՎԵՍԱՆ, Ռ. Ջ. ԿԱԶԻՎՅԱՆ Ե Կ. Ի. ԹՈՒՄԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ էթապերիմենտալ պայմաններից կախված β-արոիլ-ակրիլաթթուների և մոնոէթանոլամինի ռեակցիան բերում է β-արոիլ-α(2-օքսիէթիլ)ամինոպրոպիոնաթթուների կամ նրանց աղերի առաջացմանը:

ON THE REACTION OF β -AROYLACRYLIC ACIDS WITH MONOETHANOLAMINE AND DIETHANOLAMINE

S. G. AGHBALIAN, R. J. KHACHIKIAN and K. I. TUMANIAN

It has been shown that the interaction of β -aroylacrylic acids with monoethanolamine leads to the formation of β -aroyl- α -(2-oxyethyl)amino-propionic acids or their salts, depending on the reaction conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, Усп. хим., 36, 1089 (1967).
2. М. М. Fraser, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., 1950, 2245.
3. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 2152.