

О РЕАКЦИИ β -АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С МОЧЕВИНОЙ

Р. Дж. ХАЧИКЯН, Э. В. САФАРЯН, С. М. АТАШЯН
и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 I 1984

Установлено, что реакция β -ароилакриловых кислот с мочевиной в различных условиях приводит к образованию гидантоиновых кислот II, *N,N'*-бис(β -ароил- α -карбоксиэтил)мочевин III и бис-(β -ароилэтил)мочевин IV.

Табл. 1, библиографические ссылки 7.

β -Ароилакриловые кислоты взаимодействуют с различными нуклеофильными реагентами, в том числе и с тиомочивной [1—4], однако реакция их с мочевиной не исследована.

Изучение реакции β -ароилакриловых кислот с мочевиной представляло определенный интерес для получения соответствующих гидантоиновых кислот II. Последние нам удалось получить при кипячении в спирте β -ароилакриловых кислот с мочевиной.

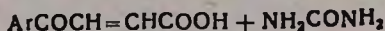
Поскольку некоторые β -ароилакриловые кислоты в этих условиях в реакцию не вошли, была предпринята попытка получения II сплавлением кислот с мочевиной при 140—150°.

Выяснилось, что в этих условиях образуется смесь двух азотсодержащих продуктов, однако ни один из них не соответствовал по элементному составу ожидаемым гидантоиновым кислотам II.

Вывод об образовании кислот III и бис-ароилэтил мочевин IV был сделан на основании ряда химических превращений и данных ИК и УФ спектров. Согласно спектральным данным, в III и IV отсутствуют двойные связи. Бромная вода не обесцвечивается при взаимодействии с III и IV, при попытке восстановления IV боргидридом натрия выделен исходный продукт. Сопоставление УФ спектров III и IV со спектрами β -ароилпропионовых кислот общей формулы $\text{ArCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ [(метанол) λ_{max} 205—212, 243—260 нм] выявило почти полную их идентичность.

Согласно данным ИК спектроскопии, в III и IV имеется сопряженный кетонный карбонил, в масс-спектре обнаружены осколочные ионы ArCO^+ . Соединения IV образуют динитрофенилгидразоны и тиосемикарбазоны.

Образование *N,N'*-бис(β -ароил- α -карбоксиэтил)мочевин III и продуктов их декарбоксилирования—*N,N'*-бис(β -ароилэтил)мочевин IV—можно представить следующей схемой:



Экспериментальная часть

β -(*p*-Толуил)-*n*-уреидопропионовая кислота II. Смесь 0,6 г (0,01 моля) мочевины, 1,9 г (0,01 моля) β -толуилакриловой кислоты в 10 мл спирта кипятили 10—12 ч. От реакционной смеси отгоняли спирт, сухой остаток растирали метиловым спиртом, осевшие кристаллы осаждали из смеси бензол-эфир. Получили 1,43 г (58%) белых кристаллов с г. п. 140—142°. Найдено. %: С 58,02; Н 6,02; N 11,57. $C_{21}H_{14}N_2O_4$. Вычислено %: С 57,60; Н 5,64; N 11,19. ИК спектр, cm^{-1} : 1705, 1670 (C=O, кисл., сопряж. и амидн.), 3230, 3320, 3470 (NH, OH).

Тем же способом получили β -тетрагидронафтоил- α -уреидопропионовую кислоту с выходом 55%, т. пл. 150—153° (метанол). Найдено %: С 61,72; Н 6,75; N 9,71. $C_{15}H_{20}N_2O_4$. Вычислено %: С 61,63; Н 6,89; N 9,58. ИК спектр, cm^{-1} : 1705, 1675 ($C=O$ кисл., сопряж. и амидн.), 3230, 3475 (NH , OH).

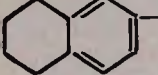
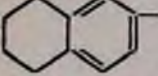
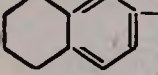
706

фильтровывали от нерастворившихся примесей. Хлороформный раствор при перемешивании приливали к петролейному эфиру. Образовавшийся желтоватый осадок отфильтровывали, промывали петролейным эфиром и высушивали при комнатной температуре (табл.).

Таблица

Замещенные мочевины ($\text{ArCOCH}_2\text{CHNH}_2$), CO

R

Ar	R	Выхол. %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
C_6H_5 (6)	H	54	208—209***	70,0	6,4	8,7	70,3	6,2	8,6
C_6H_5 (6)	COOH*	20	155—156	61,5	4,9	7,0	61,2	4,9	6,8
$n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (6)	H	52	212	71,8	6,8	7,3	71,6	6,9	7,9
$n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (6)	COOH	32	154—155	62,7	5,6	6,8	62,7	5,5	6,4
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (a)	H	36	200—202****	57,0	4,3	7,0	57,6	4,6	7,1
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (a)	COOH**	30	135—137	52,1	4,2	5,9	52,4	3,8	5,8
$n\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (6)	H	44	225—226	47,0	3,5	5,5	47,3	3,8	5,8
$n\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (6)	COOH	21	171—172	44,1	3,3	4,9	44,2	3,2	4,9
 (b)	H	67	210	74,9	7,6	6,6	75,0	7,5	6,5
 (b)	COOH	27	166—167	61,5	5,2	7,1	61,2	4,9	6,8
 (a)	H	70	209—210	75,4	7,1	6,1	75,0	7,5	6,5

* Найдено $M=411,8$ (титрование), вычислено $M=412$.

** Найдено $M=478$ (титрование), вычислено $M=481$.

*** Т. пл. динитрофенилгидразона 176° .

**** Т. пл. тиосемикарбазона 265° .

6) 0,02 моля β -ароилакриловой кислоты и 0,6 г (0,01 моля) мочевины кипятили в 15 мл ДМФА* 16—18 ч. После отгонки растворителя в вакууме смолообразный осадок обрабатывали, как в а) (табл.). ИК спектры, см^{-1} : 1680—1690 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж. и амидн.), 1605, 1510 (аром.), 3200 (NH). УФ спектр, λ_{max} (метанол), n_m : 205—212, 243—260. Масс-спектр, m/e 139, 168 ($\text{Ar}=\text{ClC}_6\text{H}_4$) и 153, 184, 212 ($\text{Ar}=\text{BrC}_6\text{H}_4$).

N,N' -бис(β -Ароил- α -карбоксиэтил)мочевины III. Щелочные фильтраты от предыдущих опытов подкисляли уксусной кислотой. Выпавшие в осадок кислоты отфильтровывали, промывали водой, сушили при комнатной температуре. ИК спектр, см^{-1} : 1600, 1510 (аром.), 1675—1680, 1705—1710 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж., амидн., кисл.), 3180—3480 (NH, OH). УФ спектры λ_{max} (этанол), n_m : 208, 248 ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$), 210, 255 ($\text{Ar}=\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 209, 263 ($\text{Ar}=\text{ClC}_6\text{H}_4$), 209, 258 ($\text{Ar}=\text{BrC}_6\text{H}_4$).

* В качестве растворителя применялся также m -кисл. лол.

в) 0,02 моля β -ароилакриловой кислоты и 0,6 г (0,01 моля) мочевины кипятили в 15 мл ДМФА* 0,5—1 ч. Холодную реакционную смесь сливали на воду. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, затем растворяли в разбавленной щелочи и отфильтровывали от нерастворившихся в щелочи IV. Фильтраты подкисляли уксусной кислотой для выделения III (табл.).

ՄԻՋԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԵՏ β -ԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԲՔՈՒՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Ռ. Ջ. ԽԱՉԻԿՅԱՆ, Է. Վ. ՍԱԳԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ԱՏԱՇԻԱՆ և Ս. Գ. ԱԳԲԱԼԻԱՆ

Հաստատված է, որ կախված պայմաններից, միզանյութի հետ β -արոիլ-ակրիլաթթուների ռեակցիան բերում է հիդանտոլինաթթվի II, N_1N' -բիս(β -արոիլ- α -կարբոքսիէթիլ) միզանյութի III և բիս(β -արոիլէթիլ) միզանյութի IV առաջացմանը:

THE REACTION OF β -AROYLACRYLIC ACIDS WITH UREA

R. J. KHACHIKIAN, E. V. SAFARIAN, S. M. ATASHIAN and S. G. AGHBALIAN

It has been established that the reaction of β -aroylacrylic acids with urea yields hydantolic acids, N,N -bis(β -aroyl- α -carboxyethyl)ureas and bis(β -aroylethyl)ureas, depending on conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. A. Soliman, Rev. Roum. Chem., 23, 1597 (1978).
2. A. Sammour, M. I. Sellm, E. A. Sollman, Egypt. Chem., 15. 311 (1972—1973).
3. Ր. Ժ. Խաչիկյան, Ս. Մ. Ատաշյան, Ս. Գ. Ագաբալյան, Արմ. քիմ. ժ., 34, 775 (1981).
4. Ր. Ժ. Խաչիկյան, Ս. Մ. Ատաշյան, Ս. Գ. Ագաբալյան, Արմ. քիմ. ժ., 34, 569 (1981).
5. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, А. А. Кочарян, Изв. АН Арм. ССР, 20, 849 (1966).
6. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, Изд. «Химия», М., 1975, стр. 74.
7. А. А. Абрамян, А. Х. Ханзадян, А. С. Тевосյан, Арм. քիմ. ժ., 30, 228 (1977).