

a copolymerization process. The copolymerization constants have been determined and the homopolymerization kinetics of the isomers investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гзырян А. Г., Даниелян В. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 8, с. 543.
2. Гзырян А. Г., Даниелян В. А., Сардарян А. Е., Егоян Р. В., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 4, с. 234
3. Макаров К. А., Воробьев Л. Н., Николаев А. Н., Сюда Е. — ВМС, 1968, Б10, с. 757.
4. Оудиан Дж. — Основы химии полимеров. М., Мир, 1974, с. 377.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, стр. 373—378 (1986 г.)

УДК 598+78

О РЕАКЦИИ β -АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Р. Дж. ХАЧИКЯН, Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 V 1985

Изучена реакция β -аронлакриловых кислот с гетероциклическими аминами. Установлено, что в зависимости от строения амина и условий реакции происходит присоединение по двойной связи с образованием α -аддукта, соли аддукта, либо соли β -аронлакриловой кислоты с соответствующим амином.

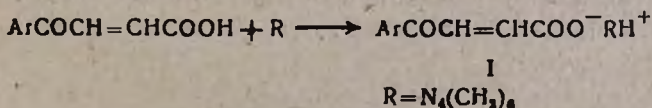
Табл. 5, библиографических ссылок 4.

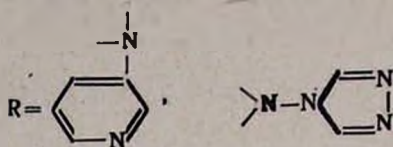
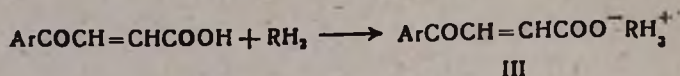
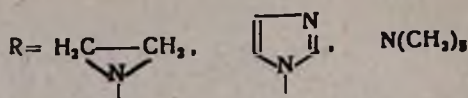
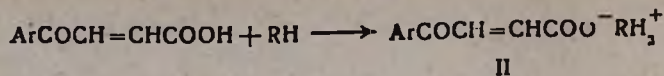
Ранее нами были изучены реакции β -аронлакриловых кислот с индолом и его производными, а также с производными пиррола [1, 2].

С целью синтеза биологически активных веществ продолжено изучение реакции β -аронлакриловых кислот с некоторыми гетероциклическими аминами—этиленимином, имидазолом, аминопиридинами, 4-аминотриазолом, уротропином и пиперидином.

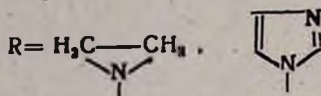
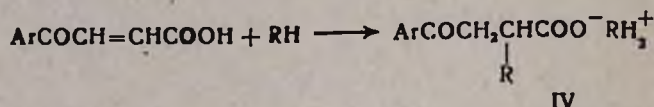
Необходимо отметить, что реакция присоединения аминов алифатического и ароматического рядов изучена на ряде примеров. Установлено, что нуклеофильная атака направлена по α -углеродному атому этиленовой связи β -аронлакриловых кислот и приводит к образованию α -амино- β -аронпропионовых кислот [3]. Нашими работами было показано, что в ряде случаев могут быть получены соли аддуктов [4].

При взаимодействии с гетероциклическими аминами в ацетоне при комнатной температуре β -аронлакриловые кислоты образуют соли. Образование их подтверждено данными ИК спектров, в которых зафиксировано отсутствие полосы поглощения карбонила карбоксильной группы, имеются полосы поглощения, характерные для солей аминов, сохраняются полосы поглощения *транс*- $\text{CH}=\text{CH}$ связи и карбонила, сопряженного с ароматическим ядром.



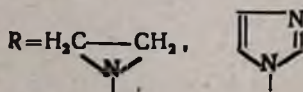
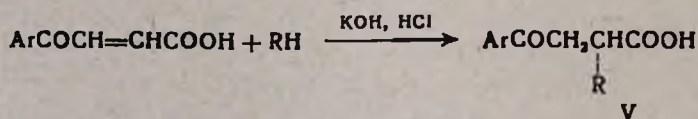


При проведении реакции в воде образуются соли аддуктов (табл. 4).



При взаимодействии водных растворов калиевых солей β -ароилакриловых кислот с имидазолом и этиленимином с последующим подкислением образовались, как и следовало ожидать, α -замещенные- β -ароилпропионовые кислоты V (табл. 5).

В отличие от имидазола и этиленимина в этих условиях *m*- и γ -аминапиридины не присоединяются по двойной связи β -ароилакриловых кислот.



Биологическими испытаниями было установлено, что соли β -ароилакриловых кислот I—III обладают бактерицидной, фунгицидной и гипотензивной активностью.

Некоторые аддукты, являющиеся α -замещенными- β -ароилпропионовыми кислотами, обладают диуретической активностью.

Экспериментальная часть

ИК спектры получили на приборе UR-20 в вазелиновом масле. ТСХ проводили в системе бензол—ацетон, 1 : 3, «Silufol», проявитель—пары йода.

Соли β-ароилакриловых кислот с гетероциклическими аминами I, II, III. К раствору 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты в 10—15 мл ацетона прилили раствор 0,01 моля первичного, вторичного или третичного амина в 5 мл ацетона. Смесь выдерживали 24 ч при комнатной температуре (18—20°). Затем осадок отфильтровали, промыли 5 мл холодного ацетона, высушили. ИК спектры, см⁻¹: 1610, 1600, 1580, 1540, 1510 (CH=CH, CH=N аром., COO⁻), 1680 (C=O сопряж.), 2400—2800 (солевой эффект), 980 (CH=CH транс) (табл. 1—3).

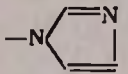
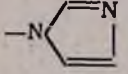
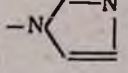
Таблица 1

Соли I

Ar	R	Выход, %	Т. пл., °C (ацетон)	N, %	
				найдено	вычислено
C ₆ H ₅ ·H ₂ O	N ₄ (CH ₂) ₆	64	118—119	16,75	16,90
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	"	76	168—169	17,00	17,20
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ ·H ₂ O	"	52	182—183	15,19	15,41
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	"	52	128—130	14,17	13,93

Таблица 2

Соли II

Ar	R	Выход, %	Т. пл., °C (ацетон)	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
C ₆ H ₅		99	180	59,4	5,6	10,3	59,9	5,4	10,7
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ ·H ₂ O		87	130	60,8	5,9	10,3	60,9	5,8	10,1
β-тетралил·H ₂ O		75	95	64,8	6,3	8,5	64,5	6,4	8,9
C ₆ H ₅ ·H ₂ O		87	97	61,0	6,8	6,1	60,8	6,4	5,9
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ ·H ₂ O		72	108	62,2	6,5	5,8	62,1	6,8	5,6
β-тетралил*·H ₂ O		93	97	62,6	7,5	4,9	62,1	7,5	4,5
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	N(CH ₂) ₅	87	166—167			5,1			5,4
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	N(CH ₂) ₅	54	167—168			4,7			4,7

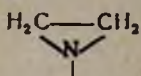
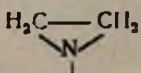
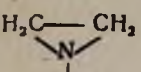
* Дигидрат

Соли III

Ar	R	Выход, %	Т. пл., °C (ацетон)	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
$\text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$		75	131	67,4	5,8	9,8	67,6	5,7	9,8
β -тетралил		82	120	70,3	6,5	8,6	70,4	6,2	8,6
β -тетралил*		82	177	66,6	6,4	8,5	66,6	6,5	8,2
$4\text{-BrC}_6\text{H}_4$		74	151	51,5	4,0	8,3	51,6	3,8	8,0
C_6H_5		65	135			20,5			20,9
$\text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$		70	140			20,4			20,0
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4$		53	135			19,0			19,4
$4\text{-BrC}_6\text{H}_4$		68	145—146			16,5			16,7

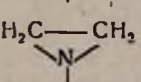
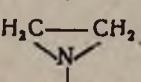
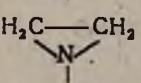
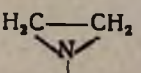
* Моногидрат.

Имидазолиевые соли β -ароил- α -(*N*-имидазолил)пропионовых кислот IV. Смесь 0,01 моля β -ароилакриловой кислоты и 1,4 г (0,02 моля) имидазола в 5 мл воды выдержали при комнатной температуре 3 дня. Реакционную смесь упарили на водяной бане. Твердый кристаллический осадок прокипятили в сухом ацетоне, после охлаждения отфильтровали и промыли ацетоном, высушили. ИК спектры, см^{-1} : 1610, 1580 ($\text{CH}=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{N}$ аром., COO^-), 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 2400—2800 (солевой эффект) (табл. 4).

Ar	R	Выход, %	Т. пл., °C (ацетон)	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
C ₆ H ₅		93	146—148	59,6	6,9	10,0	59,9	7,2	9,9
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄		78	132	61,5	7,4	9,1	61,2	7,5	9,5
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄		93	101	59,2	5,3	15,9	59,3	5,3	16,2
β-тетралил		81	153—155	62,1	5,6	13,8	62,4	5,8	14,0
β-тетралил		65	125—127	64,0	7,0	8,3	64,2	7,2	8,4

Пропионовые кислоты V

Таблица 5

Ar	R	Выход, %	Т. пл., °C (ацетон)	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
C ₆ H ₅		75	182	59,7	5,2	10,6	59,5	5,4	10,7
C ₆ H ₅		71	134—135	60,9	6,0	6,1	60,8	6,4	6,9
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄		84	117—119	60,7	5,9	10,0	60,8	5,8	10,1
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄		91	153—154	62,5	6,4	5,5	62,1	6,8	5,6
β-тетралил		78	166	64,6	6,6	8,6	64,5	6,4	8,8
β-тетралил		73	140—141	64,6	7,1	4,7	64,8	7,1	4,7
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄		59	135	57,5	5,2	9,8	57,5	5,5	9,6
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄		87	150—152	58,2	6,1	5,6	58,4	6,4	5,2

Азиридиновые соли β -ароил- α -(*N*-азиридилил)пропионовых кислот IV. Получили аналогично. ИК спектры, см^{-1} : 1615, 1580 ($\text{CH}=\text{CH}$ аром., COO^-), 1680 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 2400—2800 (солевой эффект) (табл. 4).

β -Ароил- α -(*N*-азиридилил)пропионовые кислоты V. Смесь 0,01 моля β -ароилакриловой кислоты, 0,4 г (0,01 моля) этиленimina и 0,56 г (0,01 моля) KOH в 10 мл воды выдержали при комнатной температуре 2 дня. Реакционную смесь нейтрализовали разбавленным раствором соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровали, несколько раз промыли водой. После высушивания прокипятили в сухом ацетоне, отфильтровали, промыли ацетоном и высушили на воздухе. ИК спектры, см^{-1} : 1720—1735, 1680—1685 ($\text{C}=\text{O}$), 3350 (OH), 1620, 1580 ($\text{CH}=\text{CH}$ аром.) (табл. 5).

β -Ароил- α -(*N*-имидазолил)пропионовые кислоты V. Получили по вышеприведенной методике. ИК спектры, см^{-1} : 1720—1730, 1675—1685 ($\text{C}=\text{O}$), 3340 (OH), 1625, 1580 ($\text{CH}=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{N}$ аром.), (табл. 5).

ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԱԿ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ β -ԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Ռ. Ջ. ԽԱԶԻԿԻԱՆ, Գ. Վ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ և Ս. Գ. ԱԳԻԱԼԻԱՆ

Ուսումնասիրված է β -արոիլակրիլաթթուների ռեակցիան հետերոցիկլիկ ամիններին հետ: Հաստատված է, որ կախված պայմաններից և ամինների կառուցվածքից տեղի է ունենում միացում կրկնակի կապին, առաջացնելով α -ադուկտ, ադուկտի աղ կամ β -արոիլակրիլաթթուների աղ համապատասխան ամինի հետ:

THE REACTION OF β -AROYLACRYLIC ACIDS WITH HETEROCYCLIC AMINES

R. J. KHACHIKIAN, G. V. GRIGORIAN and S. G. AGHBALIAN

The reaction of β -aroylacrylic acids with heterocyclic amines has been investigated. It has been established that addition to the double bond occurs forming α -adducts, their salts or salts of β -aroylacrylic acids with the corresponding amines depending on the reaction conditions and the structure of the amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ագբալյան Ս. Գ., Գրիգորյան Գ. Վ., Ժանյանյան Ա. Ա. — ХГС, 1974, № 8, с. 1079.
2. Ագբալյան Ս. Գ., Գալոյան Գ. Ա., Գրիգորյան Գ. Վ. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 8, с. 673.
3. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Рыбин Л. В. — Усп. хим., 1967, т. 36, с. 1089.
4. Ագբալյան Ս. Գ., Խաչիկյան Ր. Ժ., Կումանյան Կ. Ի. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 2—3, с. 163.