

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ β -, γ - И N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ С БРОМОМ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕГ. С. МИКАЕЛЯН, Р. Д. ХАЧИКЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН,
Ф. С. КИНОЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 VI 1992

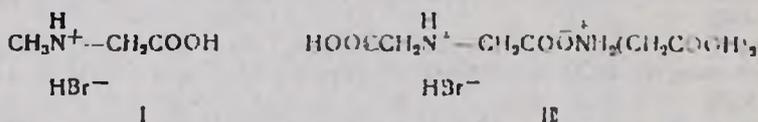
Изучена связь строения аминокислот с их реакционной способностью по отношению к бром в уксусной кислоте.

Сделан вывод о каталитическом влиянии аминокислот различного строения на первую стадию реакции (образование бромистого водорода из уксусной кислоты).

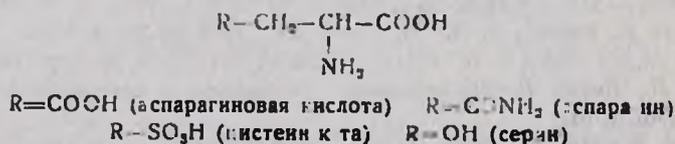
Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами было установлено, что α -, β -, γ - и ω -аминокислоты и бром в уксусной кислоте образуют смешанные соли $2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n \cdot \text{COOH} \cdot \text{HBr}$ [1]. Попытка получения подобной соли из N-ацетилглицина в тех же условиях оказалась безуспешной. Естественно было бы исследовать влияние N-электронодонорных групп. На примере N,N-диметилглицина было показано, что его реакция с бромом в сухой уксусной кислоте приводит к образованию смешанной соли [1].

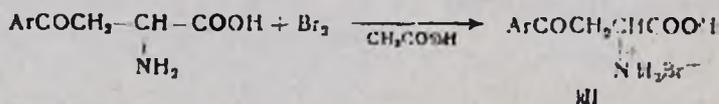
Удалось установить, что N-метилглицин (саркозин), в отличие от N,N-диметилглицина образует не смешанную соль, а гидробромид саркозина I. Иминодипуксусная кислота в тех же условиях образует соль II по схеме, включающей образование гидробромид и далее его реакцию с аминокислотой [1].



Введение электроноакцепторных заместителей в β -положение α -аминокислот препятствует их реакции. Так, аспарагин, аспарагиновая кислота, цистеиновая кислота и серин в реакцию не вошли даже при многодневной экспозиции при 30—50°.

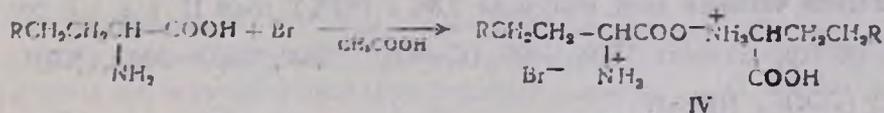


Интересно, что другие электроноакцепторные группы, например, β -ароильные, не являются препятствием для реакции. Так, α -амино- β -ароилпропионовые кислоты [2], образуют гидробромиды



Наличие β-фенильной группы также оказывает неблагоприятное влияние на ход реакции образования соли: в случае фенилаланина выход низок.

Согласно результатам наших экспериментов, наличие электроноакценторных групп в γ-положении не оказывает отрицательного влияния на ход реакции с бромом. Из глутамина, глутаминовой кислоты и метионина нам удалось получить соли IV.



R = CONH₂ (глутамин) R = COOH (глутаминовая кислота). R = CH₂S (метионин)

Наблюдаемые закономерности можно, по-видимому, объяснить лишь каталитическим влиянием тех или иных аминокислот на реакцию брома с уксусной кислотой, поскольку известно, что ряд кислот катализирует эту реакцию, например, серная и бромистоводородная, некоторые же не оказывают эффекта [3].

Таким образом, если исходные аминокислоты ингибируют реакцию брома с уксусной кислотой, не происходит выделения бромистого водорода и, соответственно, образования гидробромидов и далее смешанных солей аминокислот. Попытка корреляции реакционной способности аминокислот по отношению к бромом с константами диссоциации или изоэлектрическими точками оказалась неудачной.

Структуры солей II и IV согласуются с данными ИК спектров и химическими свойствами. При взаимодействии солей II и IV с бромистоводородной кислотой образуются гидробромиды исходных аминокислот. Реакция с аммиаком приводит к образованию свободных аминокислот. Для идентификации те же соли II и IV получены из аминокислот и бромистоводородной кислоты. Молекулярные веса определены щелочным титрованием.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «Specord UR-75» в виде брикетов с KBr, УФ спектры—на приборе «Specord UV-VIS» в закрытой кварцевой кювете толщиной 10 мм.

Взаимодействие саркозина с бромом. а) К 3,56 г (0,04 моля) саркозина добавляют 15 мл сухой уксусной кислоты, полученной по методу [4] обработкой триацетилборатом. К смеси прикапывают 1,6 г (0,01 моля) сухого перегнанного брома. Реакционную колбу закупоривают и перемешивают при комнатной температуре на механической мешалке 7 дней до полного исчезновения паров брома. Конец реакции проверяют по исчезновению полосы поглощения брома в УФ спектре раствора при 410 нм. Образовавшийся белый осадок фильтруют, промывают сухим эфиром, затем ацетоном. Выход гидробромид саркозина 2,93 г (41%) с т. пл. 185°.

б) К 1 г (0,11 моля) саркозина в 5 мл дистиллированной воды добавляют 2,5 мл 40% бромистоводородной кислоты. Смесь упари-

вают на водяной бане. Образовавшиеся кристаллы промывают ацетоном до исчезновения желтой окраски. Выход гидробромид саркозина 1,70 г (45%) с т. пл. 185°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760 ($\text{C}=\text{O}$); 3000, 2500—2000 (RNH_3^+).

Взаимодействие иминодиуксусной кислоты с бромом. а) Из 2,66 г (0,02 моля) иминодиуксусной кислоты и 0,8 г (0,005 моля) брома в 30 мл сухой уксусной кислоты в условиях опыта «а» при экспозиции в течение четырех дней получили 2,86 г (83%) соли II с т. пл. 205°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1710, 1690 ($\text{C}=\text{O}$); 3000, 2500—2000 (NRH_3^+); 1580 (COO^- , NRH_3^+).

б) Соль II получена также по методу «б» с т. пл. 200—205° (вода). Выход 98%.

Соли IV. Получают по методу «а» взаимодействием 0,02 моля соответствующей аминокислоты с 0,8 г (0,005 моля) брома в 40 мл уксусной кислоты. Кристаллический осадок отфильтровывают, а фильтрат упаривают для выделения солей, растворимых в уксусной кислоте. Продукты, содержащие бром, очищают из растворителей, указанных в табл. 1. ИК спектры, ν , см^{-1} : 1710, 1690 ($\text{C}=\text{O}$); 3000, 2500—2000 (NH_3^+); 1580 (COO^- , NH_3^+).

Таблица 1

Соли IV

R	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %	Вычислено, %
			Br	Br
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	46	240—241 (а) 242 (б, водн. метанол)	20,0	19,5
$-(\text{CH}_2)_3\text{CONH}_2$	79	185 (разл.) (а) 185—187 (б) (уксус. кисл.)	21,8	21,4
$-(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	60	183—185 (а) (уксус. кисл.)	21,8	21,3
$-(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_3$	44	208—209 (ацетон)	22,0	21,1

Таблица 2

Гидробромиды α -амино- β -аронилпропионовых кислот III

Ar	Выход, %	Т. пл., °С (уксусная кислота)	Найдено, %	Вычислено, %
			Br	Br
C_6H_5-	60	218—219	29,8	29,2
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$	70	227—228	28,2	27,8
ClC_6H_4-	60	215	25,5	25,9
BrC_6H_4-	81	212—213	22,5	22,7

Взаимодействие α -амино- β -ароилпропионовых кислот [2] с бромом. а) К смеси 0,01 моля соответствующей кислоты в 5 мл сухой уксусной кислоты добавляют 1,6 г (0,01 моля) брома. Через 5 дней отфильтровывают образовавшиеся осадки гидробромидов α -амино- β -ароилпропионовых кислот IV, промывают эфиром и сухим ацетоном. При взаимодействии с двойным количеством брома выходы существенно возрастают (см. табл. 2). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1740 (СО карб.), 1680—1670 (СО кет.), 2500—2000 (NH_3R).

б) Те же гидробромиды получают действием бромистоводородной кислоты на α -амино- β -ароилпропионовые кислоты.

ԲՐՈՄԻ ՀԵՏ ՔԱՅԱԽԱՔԹՎԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ β -, γ -, և N-ՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱԾ ԱՄԻՆՈՔՐՈՒՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Ս. ՄԻՔԵԼԻԱՆ, Ռ. Դ. ԽԱՉԻԿԻԱՆ, Ն. Ղ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ս. Գ. ԱՂԲԱԼԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ամինոթթուների և նրանց ռեակցիոնունակության կապը բրոմի նկատմամբ քաղախաթթվի միջավայրում: Արվել է հետևություն ռեակցիայի առաջին փուլի վրա (բրոմջրածնի առաջացումը քաղախաթթվից) տարբեր կառուցվածքի ամինոթթուների կատալիտիկ ազդեցության վերաբերյալ:

REGULARITIES OF REACTIONS OF β -, γ - AND N-SUBSTITUTED AMINOACIDS WITH BROMINE IN ACETIC ACID

G. S. MIKELIAN, R. D. KHACHIKIAN, N. GH. KHACHATRIAN, F. S. KINOYAN and S. G. AGHBAJIAN

The correlation between structure and reactivity of aminoacids with bromine has been studied in acetic acid.

It is concluded that aminoacids of different structures have catalytic action on the first step of the reaction (the formation of HBr from acetic acid and bromine).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Микаелян Г. С., Киноян Ф. С., Хачатрян Н. Г., Алашян С. М., Агбалян С. Г.— Арм. хим. ж., 1993, т. 46, № 1—2, с. 61.
2. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Рыбин Л. В.—Изв. АН СССР, ОХН, 1961, с. 1292.
3. Orton K. J. P., Watson H. B., Bayliss T. E.— J. Chem. Soc., 1923, v. 123, № 17, p. 3081.
4. Гордон А., Форд Р.—Спутник химика, М., Мир, 1976, с. 443.