

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ**
**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №1-2, 2004 Химический журнал Армении

УДК 547.493

**АЦИЛИРОВАНИЕ АРИЛАМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ, НЕНАСЫЩЕННЫМИ
5(4Н)-ОКСАЗОЛОНАМИ**

**В. О. ТОПУЗЯН, А. А. ОГАНЕСЯН, М. В. МКРТЧЯН, Г. Ю. ХАЧВАНКЯН,
М. С. ОВСЕПЯН и Г. А. ПАНОСЯН ***

Институт тонкой органической химии им.А.А.Мнджояна НАН Республики
Армения, Ереван

*Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения, Ереван

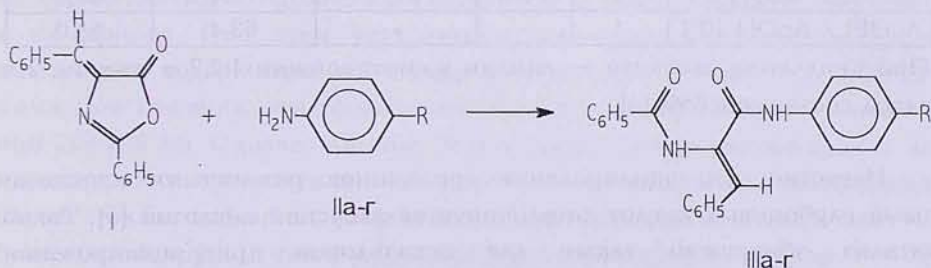
Поступило 23 VII 2003

Разработан метод ацилирования ариламинов, содержащих в ароматическом кольце электроноакцепторные группы, ненасыщенными 5(4Н)-оксазолонами. Метод применен для синтеза различных ариамидов N-замещенных α,β -дегидроаминокислот, в том числе псевдодипептидов, содержащих остатки *п*- и *м*-аминобензойных кислот.

Табл 3, библи. ссылок 8.

Производные α,β -дегидроаминокислот представляют интерес как физиологически активные соединения [1-3].

С целью разработки оптимальных условий синтеза различных ариамидов N-замещенных α,β -дегидроаминокислот III нами исследована реакция 2-фенил-4-бензилиден-5-оксазолонa I с анилином, 4-ацетанилином, этиловым эфиром 4-аминобензойной кислоты и 4-аминобензойной кислотой.



IIa, IIIa R= H; IIб, IIIб R= COMe; IIв, IIIв R= COOEt; IIг, IIIг R= COOH

Результаты приведены в табл.1. Согласно этим данным, выход анилида N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина IIIa при кипячении в течение 1 ч значительно зависит от реакционной среды. Так, в ряду растворителей бензол, хлороформ, этилацетат, уксусная кислота выход анилида IIIa колеблется в пределах от 43,8 до 83%. В этилацетате кипячение реакционной смеси с участием как 4-ацетанилина, так и этилового эфира 4-аминобензойной кислоты не приводит к образованию ожидаемых продуктов. Этот факт можно объяснить пониженной нуклеофильностью этих ариламинов в сравнении с анилином. Однако проведение реакции в уксусной кислоте позволяет осуществить ацилирование ариламинов II б-г ненасыщенным оксазолоном I.

Таблица 1

Зависимость выхода анилидов N-замещенных α,β -дегидроаминокислот от среды и времени проведения синтеза (соотношение оксазолона I с ариламинами = 1:1)

Реакционная среда	Время, ч	Выход III, %			
		R= H	R=COCH ₃	R= COOEt	R=COOH
HCCl ₃	1	54,7	0	-	-
C ₆ H ₆	1	43,8*	0	-	-
AcOEt	1	80,2	0	0	-
AcOH	1	83,0	45,6	52,6	42,0
C ₆ H ₆ / AcOH 2:1	1	-	77,4	69,7	67,9
C ₆ H ₆ / AcOH 2,5:1	0,5	94,8	58,8	-	54,9
C ₆ H ₆ / AcOH 2,5:1	1	94,3	71,6	-	79,3
C ₆ H ₆ / AcOH 2,5:1	2	-	-	85,5	91,5
C ₆ H ₆ / AcOH 3:1	1	-	-	-	67,9
C ₆ H ₆ / AcOH 3:1	2	-	-	-	92,1
C ₆ H ₆ / AcOH 5:1	1	99,2	91,0	75,4	61,5
C ₆ H ₆ / AcOH 10:1	1	-	-	-	51,8
AcOEt / AcOH 2:1	1	-	-	69,4	55,0
AcOEt / AcOH 2,5:1	1	94,9	78,0	-	-
AcOEt / AcOH 3:1	1	-	-	78,4	55,0
AcOEt / AcOH 3:1	2	-	-	-	85,1
AcOEt / AcOH 5:1	1	98,5	81,3	75,4	48,5
AcOEt / AcOH 10:1	1	-	-	63,4	55,0

*При кипячении азлактон — анилин в соотношении 1:2,2 в течение 2 ч выход составляет 85% [4].

Известно, что ацилирование ариламинов различными производными карбоновых кислот катализируется уксусной кислотой [5]. Такой катализ обнаружен также для оксазолонов при ацилировании ариламинов с электронодонорными заместителями в ароматическом кольце [6]. Для исследования возможности такого катализа при ацили-

ровании ариламинов, содержащих электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце, вышеуказанная реакция с оксазолонами типа I проведена в смеси бензол-уксусная кислота или этилацетат-уксусная кислота. Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что использование таких смесей приводит к образованию целевых продуктов с хорошими выходами. При этом установлено, что в случае применения в качестве реакционной среды смеси бензол-уксусная кислота наилучшие результаты получаются при уменьшении количества уксусной кислоты до 1/3 части смеси. Однако в случае смеси этилацетат-уксусная кислота варьирование количества уксусной кислоты почти не влияет на выход соединения IIIг. На примере синтеза IIIв, IIIг показано (табл.1), что на выходы ожидаемых ариламидов влияет также продолжительность реакции.

Исходя из полученных данных в среде бензол-уксусная кислота или этилацетат — уксусная кислота нами синтезированы различные ариламиды, в том числе и дипептиды, содержащие остатки *м*- и *п*-аминобензойных кислот (табл.2). Отметим, что ацилирование *п*-нитроанилина 2-фурил-4-фурилен-5-оксазолоном в среде бензол-уксусная кислота (3:1) в течение 2 ч приводит к образованию *п*-нитроанилида N-фурил- α,β -дегидро- β -фурилаланина XVIIд с 60% выходом, тогда как в уксусной кислоте в течение 39 ч целевой продукт XVIIд получается лишь с 36% выходом. По данным табл.2, взаимодействие 2,4-дизамещенного ненасыщенного 5(4Н)-оксазолона с различными ариламидами в смеси бензол-уксусная кислота при кипячении в течение 1-4 ч в основном приводит к хорошим результатам.

В ИК спектрах синтезированных соединений наблюдаются полосы поглощения при 3350-3400, 3250-3200 и 1650-1630 см^{-1} , соответствующие амидной NH и CO-группам. Кроме отмеченных, наблюдаются также поглощения при 1720-1710 и 1695-1705 см^{-1} , относящиеся к кислотным и сложноэфирным карбонильным группам, соответственно.

Известно, что в ультрафиолетовой области спектры поглощения α,β -дегидропептидов имеют характерные особенности [7]. В связи с этим исследовались УФ спектры синтезированных N-замещенных α,β -дегидродипептидов, содержащих остатки *м*- и *п*-аминобензойных кислот и их эфиров. При этом установлено, что природа N-заместителя в дипептидах, содержащих α,β -дегидрофенилаланин, почти не влияет на полосу поглощения; эти соединения обладают максимумом поглощения при 289-296 нм . Однако природа N-заместителя существенно влияет на интенсивность поглощения. На форму и интенсивность поглощения влияет также введение заместителя в ароматическое кольцо как N-бензоильной группы, так и α,β -дегидрофенилаланинового остатка.

Сравнение УФ спектров дипептидов, содержащих остатки *п*- и *м*-аминобензойных кислот, показывает, что интенсивность поглощения

выше у пептидов, содержащих фрагмент *m*-аминобензойной кислоты. Увеличение интенсивности поглощения обнаруживается также при переходе от пептидов к их эфирам (метиловым или этиловым).

Данные ПМР спектров некоторых соединений приведены в табл.3, из которой видно, что сигнал β -протона аминокислотного остатка проявляется в области 6,98-7,15 м.д., что свидетельствует об *Z*-конфигурации синтезированных соединений [8].

Исследование антибактериальных свойств некоторых *N*-замещенных α,β -дегидродипептидов, содержащих остатки аминокислотных кислот (IV г,е,ж; VI г,ж), показало, что эти вещества полностью лишены активности по отношению к грамположительному стафилококку St 209p и грамположительному штамму Flexner-121.

Таким образом, разработаны оптимальные условия для ацилирования ненасыщенными 5-(4H)-оксазолонами ариламинов, содержащих электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце. Исследовались физико-химические свойства синтезированных *N*-замещенных α,β -дегидродипептидов, содержащих остатки *m*- и *p*-аминобензойных кислот.

Экспериментальная часть

Физико-химические исследования синтезированных соединений осуществлены в ЦИСМ НАН РА. ИК спектры соединений сняты на спектрофотометре «Specord IR-75», УФ спектры — на «Specord UV-VIS». Спектры ПМР получены на спектрометре «Mercury 300», предоставленном фондом US CRDF в рамках программы RESC 17-5.

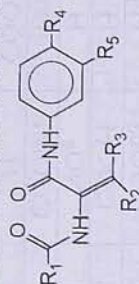
Синтез ненасыщенных оксазолонов осуществлен согласно работе [7].

Аниlid *N*-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина Ша. А) К раствору 1 г (0,004 моля) 2-фенил-4-бензилиден-5-оксазолона в 25 мл растворителя (табл.1) добавляют 0,38 г (0,41 мл, 0,004 моля) анилина и кипятят 1 ч. В случае применения в качестве реакционной среды этилацетата, бензола или хлороформа растворитель отгоняют, к остатку добавляют 10 мл этанола и перекристаллизовывают. В случае уксусной кислоты к реакционной смеси добавляют 80 мл воды, образовавшийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 10 мл этанола (табл.1).

Б) Реакцию проводят аналогично **А)** с применением в качестве реакционной среды смеси бензола или этилацетата с уксусной кислотой (табл.1). После завершения нагревания растворитель удаляют, к остатку добавляют 50 мл воды, отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из 10 мл этанола (табл.1). Т. пл. 245-247°C (из этанола); по данным [4], т.пл 230-232°C. R_f 0,81 (А). УФ спектр (в этаноле), λ , нм (lg ϵ): 285 (4,32). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640 (C=O), 1655 (C=C), 3360 (NH).

Таблица 2

Данные синтезированных анилидов α, β -дегидроаминокислот в среде бензол-уксусная кислота, 3:1 (А)
или этилацетат-уксусная кислота, 3:1 (В)



Соединение	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Время, y	Реакционная среда	Выход, %	Т.пл., °C
IIIб	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	COCH ₃	H	0,5	A	58,8	201-202
IIIв	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	COOEt	H	1	B	78,4	206-209
IIIг	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	COOH	H	2	A	92,1	235-237
IIIд	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	NO ₂	H	1	A	72,7	291-293
IIIе	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	COOMe	H	1	A	78,0	234-236
IIIж	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	COOH	1,5	A	98,4	265-267
IIIз	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	COOEt	OH	1	A	52,3	227-230
IVб	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OMe-4	H	COCH ₃	H	0,5	A	53,8	242-244
IVг	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OMe-4	H	COOH	H	1	A	42,7	238-241
IVе	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OMe-4	H	COOMe	H	1,5	A	60,0	270-272
IVж	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OMe-4	H	H	COOH	1,5	A	80,5	241-244
Vв	C ₆ H ₅	C ₆ H ₃ O ₂ CH ₂ -3,4	H	COOEt	H	2,5	A	73,3	258-260
Vг	C ₆ H ₅	C ₆ H ₃ O ₂ CH ₂ -3,4	H	COOH	H	1,5	A	73,5	254-257
Vж	C ₆ H ₅	C ₆ H ₃ O ₂ CH ₂ -3,4	H	H	COOH	2,5	A	85,6	246-248
VIг	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ NO ₂ -3	H	COOH	H	1	A	81,9	269-272
VIе	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ NO ₂ -3	H	COOMe	H	3,5	A	96,9	200-202
VIж	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ NO ₂ -3	H	H	COOH	1	A	75,0	227-230
VIгг	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -Br-3	H	COOH	H	2	A	77,7	276-278

VIIIr	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OCOCCH ₃ -4	H	H	COOH	4	A	76,4	228-230
IXe	2-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	COOMe	H	2	B	83,9	215-218
Xr	2-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₄ OMe-4	H	COOH	H	2	B	72,4	284-287
Xж	2-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₄ OMe-4	H	H	COOH	2	B	86,2	247-249
XIb	4-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	COOEt	H	2	B	50,0	188-190
XIr	4-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	COOH	H	2	B	57,8	219-220
XIж	4-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	COOH	2	B	88,9	236-238
XIIb	3-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	COOEt	H	2,5	B	93,3	232-234
XIIж	3-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	COOH	2,5	B	71,4	240-242
XIIIж	3-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₃ O ₂ CH ₂ -3,4	H	H	COOH	4	B	82,9	241-243
XIIIr	3-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₄ OCOCCH ₃ -4	H	COOH	H	3,5	B	54,2	238-240
XIVr	2-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₄ OMe-4	H	COOH	H	2	A	59,4	287-289
XIVж	2-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₄ OMe-4	H	H	COOH	2	A	91,0	263-265
XVb	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	COOEt	H	2	B	83,3	222-224
XVr	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	COOH	H	2	B	70,2	275-278
XVe	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	H	COOH	2	B	87,7	259-261
XVlr	C ₄ H ₃ O*	C ₆ H ₅	H	COOH	H	2	B	84,4	281-284
XVle	C ₄ H ₃ O*	C ₆ H ₅	H	COOMe	H	2	B	57,6	223-225
XVIIa	C ₄ H ₃ O*	C ₄ H ₃ O*	H	NO ₂	H	2	B	60,2**	249-251
XVIIb	BrC ₄ H ₂ O***	C ₆ H ₅	H	COOEt	H	2	A	79,5	222-224
XVIIr	BrC ₄ H ₂ O***	C ₆ H ₅	H	COOH	H	2	A	91,5	258-260
XVIIa	BrC ₄ H ₂ O***	C ₆ H ₅	H	NO ₂	H	4	B	57,2	287-290
XVIIe	BrC ₄ H ₂ O***	C ₆ H ₅	H	COOMe	H	3	A	81,6	226-229
XVIIIж	BrC ₄ H ₂ O***	C ₆ H ₅	H	H	COOH	3	A	70,4	238-241
XIXr	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	COOH	H	2	B	76,0	253-256
XIXж	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	COOH	2	B	52,6	237-240

* фурил-2, ** при кипячении в уксусной кислоте в течение 39 ч выход 39,6%, *** 5-бромфурил.

Таблица 3

Спектры ПМР, δ , м.д. (J, Гц) некоторых производных N-замещенных α , β -дегидроаминокислот (спектры сняты в ДМСО- d_6)

IIIв	1,40 т (3H, CH ₃); 4,34 к (2H, OCH ₂); 7,08 с (1H, CH=C); 7,20-8,10 м (14H, 2C ₆ H ₅ и C ₆ H ₄); 10,02 с (1H, NH); 10,20 с (1H, NH).
IIIг	7,09 с (1H, C=CH); 7,29 т (1H, 7,2 C ₆ H ₅); 7,36 т (2H, 7,4 C ₆ H ₅); 7,47 т (2H, 7,4 C ₆ H ₅); 7,54 т (1H, 7,0 C ₆ H ₅); 7,64 А (2H, 7,9 C ₆ H ₅); 7,86 и 7,90 м (4H, 8,9 п-C ₆ H ₄); 8,05 А (2H, 7,8 C ₆ H ₅); 10,01 с (1H, NH); 10,38 с (1H, NH); 12,2 шс (1H, COOH).
IIIе	3,86 с (3H, CH ₃); 7,08 с (1H, C=CH); 7,29 м (1H, 7,1 C ₆ H ₅); 7,37 т (2H, 7,8 C ₆ H ₅); 7,47 м (2H, C ₆ H ₅); 7,54 м (1H, C ₆ H ₅); 7,64 м (2H, C ₆ H ₅); 7,90 с (4H, C ₆ H ₄); 8,06 м (2H, C ₆ H ₅); 10,03 с (1H, NH); 10,43 с (1H, NH).
IIIж	5,99 с (2H, CH ₂); 6,89 А (1H, 8,1 C ₆ H ₅); 7,12 с (1H, C=CH); 7,22 А (1H, 1,7 C ₆ H ₅); 7,36 т (1H, 7,8 C ₆ H ₅); 7,44-7,58 м (3H); 7,65 А (1H, 7,8 C ₆ H ₄); 8,03 м (1H, C ₆ H ₄); 8,06 А (2H, 8,1 C ₆ H ₅); 8,32 т (1H, 2,0 C ₆ H ₄); 9,88 с (1H, NH); 10,15 с (1H, NH); 12,4 шс (1H, COOH).
Xг	3,83 с (3H, OCH ₃); 4,01 с (3H, OCH ₃); 6,93А (2H, 8,9 p-C ₆ H ₄); 6,93 с (1H, C=CH); 7,08 т (1H, 7,5 o-C ₆ H ₄); 7,16 А (1H, 8,5 o-C ₆ H ₄); 7,51 тА (1H, 7,8 и 2,1 o-C ₆ H ₄); 7,62 А (2H, 8,9 p-C ₆ H ₄); 7,81 и 7,89 м (4H, 9,0 p-C ₆ H ₄); 7,93 АА (1H, 7,8 и 2,1 o-C ₆ H ₄); 9,65 с (1H, NH); 10,18 с (1H, NH); 12,2 шс (1H, COOH).
Xж	3,83 с (3H, OCH ₃); 4,02 с (3H, OCH ₃); 6,93А (2H, 8,8 p-C ₆ H ₄); 6,98 с (1H, C=CH); 7,08 т (1H, 7,5 C ₆ H ₄); 7,17 А (1H, 8,4 C ₆ H ₄); 7,37 т (1H, 7,9 C ₆ H ₄); 7,52 ААА (1H, 9,0, 7,9 и 2,1 C ₆ H ₄); 7,62 А (2H, 8,8 p-C ₆ H ₄); 7,64 уш.А (1H, 8,7 C ₆ H ₄); 7,93 АА (1H, 7,7 и 2,0 m-C ₆ H ₄); 8,02 АА (1H, 8,1 и 2,5 m-C ₆ H ₄); 8,28 т (1H, 2,0 C ₆ H ₄); 9,63 с (1H, NH); 10,04 с (1H, NH); 12,45 шс (1H, COOH).
XI в	1,39 т (3H, CH ₃); 3,88 с (3H, OCH ₃); 4,31 к (2H, 7,1 OCH ₂); 6,96 А (2H, 8,8 p-C ₆ H ₄); 7,03 с (1H, C=CH); 7,28 м (1H, C ₆ H ₅); 7,35 т (2H, 7,6 C ₆ H ₅); 7,63 А (2H, 7,6 C ₆ H ₅); 7,86и 7,90 м (4H, 9,2 p-C ₆ H ₄); 8,02 А (2H, 8,8 p-C ₆ H ₄); 9,85 с (1H, NH); 10,40 с (1H, NH).
XIг	3,87 с (3H, CH ₃); 6,96А (2H, 8,6 p-C ₆ H ₄); 7,04 с (1H, C=CH); 7,28 м (1H, C ₆ H ₅); 7,35 т (2H, 7,4 C ₆ H ₅); 7,62 А (2H, 7,6 C ₆ H ₄); 7,85 и 7,90 м (4H, 8,8 p-C ₆ H ₄); 8,02 А (2H, 8,6 p-C ₆ H ₄); 9,85 с (1H, NH); 10,35 с (1H, NH); 12,1 шс (1H, COOH).

XI ж	3,88 с (3H, OCH ₃); 6,96 А (2H, 8,9 p-C ₆ H ₄); 7,10 с (1H, C=CH); 7,24-7,39 м (4H, C ₆ H ₄); 7,60-7,67 м (3H, C ₆ H ₄); 8,02 А (2H, 8,9 C ₆ H ₄); 8,03 м (1H, m-C ₆ H ₄); 8,34 т (1H, 1,9 m-C ₆ H ₄); 9,79 с (1H, NH); 10,20 с (1H, NH) 12,5 ш (1H, COOH).
XII в	1,39 т (3H, 7,1 CH ₃); 4,31 к (2H, 7,1 OCH ₂); 7,11 с (1H, C=CH); 7,26-7,45 м (4H, m-C ₆ H ₄ и C ₆ H ₅); 7,61 м (2H, 7,7 C ₆ H ₅); 7,67 АА (1H, 7,8 и 2,2 м-C ₆ H ₄); 7,88 и 7,91 м (4H, 9,0 p-C ₆ H ₄); 8,04 А т (1H, 8,0 и 1,5 м-C ₆ H ₄); 8,25 т (1H, 1,9 м-C ₆ H ₄); 10,15 с (1H, NH); 10,41 с (1H, NH).
XII ж	7,18 с (1H, C=CH); 7,25-7,45 м (6H, C ₆ H ₄); 7,58-7,70 м (4H, C ₆ H ₄); 8,01-8,07 м (2H, m-C ₆ H ₄); 8,25 т (1H, 1,8 m-C ₆ H ₄); 8,31 т (1H, m-1,9 C ₆ H ₄); 10,09 с (1H, NH); 10,21 с (1H, NH); 12,48 ш (1H, COOH).
XIII г	2,28 с (3H, CH ₃); 7,09 А (2H, 8,8 p-C ₆ H ₄); 7,11 с (1H, C=CH); 7,42 м (1H, 7,8 м-C ₆ H ₄); 7,65 А (2H, 8,8 p-C ₆ H ₄); 7,68 м (1H, m-C ₆ H ₄); 7,85 и 7,90 м (4H, 8,8 p-C ₆ H ₄); 8,04 А (1H, 7,7 м-C ₆ H ₄); 8,26 м (1H, 1,7 м-C ₆ H ₄); 10,18 с (1H, NH); 10,35 с (1H, NH); 12,2 шс (1H, COOH).
XIII ж	6,00 с (2H, CH ₂); 6,82 А (1H, 8,1 C ₆ H ₃); 7,10 АА (1H, 8,1 и 1,8 C ₆ H ₃); 7,15 с (1H C=CH); 7,18 А (1H, 1,8 C ₆ H ₃); 7,36 т (1H, 7,9 C ₆ H ₄); 7,42 т (1H, 7,9 C ₆ H ₄); 7,66 м (2H, C ₆ H ₄); 8,04 м (2H, m-C ₆ H ₄); 8,26 т (1H, 1,8 m-C ₆ H ₄); 8,30 т (1H, 2,0 m-C ₆ H ₄); 10,00 с (1H, NH); 10,13 с (1H, NH); 12,47 шс (1H, COOH).
XIV ж	3,83 с (3H, OCH ₃); 6,92А (2H, 8,9 C ₆ H ₄); 7,13 с (1H, C=CH); 7,30-7,51 м (4H); 7,64-7,68 м (2H C ₆ H ₄); 7,52 А (2H, 8,9 C ₆ H ₄); 8,01 АА (1H, p-C ₆ H ₄ , 8,1 и 2,0 т); 8,35 уш. (1H, C ₆ H ₄); 9,89 с (1H, NH); 10,07 с (1H, NH); 12,4 ш (1H, COOH).
XVIII в	1,39 т (3H, 7,1 CH ₃); 4,31 к (2H, 7,1 OCH ₂); 6,61 А (1H, 3,5 C ₄ H ₂ O ₂); 7,10 с (1H, C=CH); 7,27-7,41 м (4H); 7,61 А (2H, 7,4 C ₆ H ₅); 7,87 и 7,91 м (4H, 8,9 p-C ₆ H ₄); 9,94 с (1H, NH); 10,40 с (1H, NH).
XVIII А	6,59 А (1H, 3,5 β-фур); 7,09 с (1H, C=CH); 7,35 А (1H, 3,5 β-фур); 7,28-7,42 м (3H, C ₆ H ₅); 7,62 м (2H, C ₆ H ₅); 8,03 А (2H, 9,2 p-C ₆ H ₄); 8,17 А (2H, C ₆ H ₄); 9,99 с (1H, NH); 10,72 с (1H, NH).

Аналогично методу А (в уксусной кислоте) синтезированы также соединения IIIб-г.

Аналогично методу Б синтезированы соединения IIIб-г и IV-XVIII (табл. 2 и 3).

Метилловый эфир N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланил-D-аминобензойной кислоты IIIе. К раствору 1 г (0,004 моля) 2-фенил-4-бензилиден-5-оксазолон в 20 мл смеси бензол-уксусная кислота (2,5:1) добавляют 0,75 г (0,004 моля) гидрохлорида метилового эфира D-аминобензойной кислоты, 0,32 г (0,004 моля) ацетата натрия и кипятят 30 мин. Обработку проводят согласно Б. Выход 0,89 г (55,6%). Т.пл. 233-235°C (из 50% этанола). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{O}$ амидн.); 1655 ($\text{C}=\text{C}$); 1710 ($\text{C}=\text{O}$ эфирн.); 3350 (NH). УФ спектр (в этаноле), λ , nm ($\lg \epsilon$): 298 (4,69).

ԷԼԵԿՏՐՈՆԱԿՑԵՊՏՈՐ ՏԵՂԱԿԱԼԻԶՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՆԻԼԻՆՆԵՐԻ ԱՅԻԼԱՑՈՒՄԸ 2,4-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 5(4H)-ՕՔՍԱԶՈԼՈՆՆԵՐՈՎ

Վ. Օ. ԹՈՓՈՒԶՅԱՆ, Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Մ. Վ. ՄԿՐՏՅԱՆ,
Գ. ՅՈՒ. ԽԱՉՎԱՆԿՅԱՆ, Մ. Ս. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Մշակված են չհագեցած 5(4H)-օքսազոլոններով առժամորիկ օդակրճ էլեկտրոնաակցեպտոր խումբ պարունակող արիլամինների ացիլացման օպտիմալ պայմաններ: Եղանակը կիրառված է N-տեղակալված α,β -դեհիդրոամինաթթուների տարբեր անիլիդների, այդ թվում նաև պ- և մ-ամինաբենզոյական թթվի մնացորդ պարունակող պսևդոպեպտիդների սինթեզի համար:

ACYLATION OF THE ANILINES CONTAINING ELECTRONO-SEEKING GROUPS WITH 2,4-SUBSTITUTED 5(4H)-OXAZOLES

V. O. TOPUZYAN, A. A. HOVHANNISYAN, M. V. MKRTCHYAN,
G. Yu. KHACHVANKYAN, M. S. HOVSEPYAN and H. A. PANOSSYAN

The method for acylation of the arilamines containing in aromatic ring electrono-seeking groups with unsaturated 5(4H)-oxsazoles has developed. This method has fined an application for synthesis of the different arylamides of the N-substitutes α,β -dehydroamino acids including pseudopeptides containing residues of *p*- and *m*-aminobenzoic acids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Schmidt U., Lieberknecht A., Wild J. // Synthesis, 1988, p.159.
- [2] Топузян В.О., Акопян А.З., Дургарян Л.К., Власенко Э.В., Пароникян Р.Г., Пароникян Р.В., Тер-Захарян Ю.З. // Хим.-фарм.ж., 1995, т.29, №3, с. 42.
- [3] Топузян В.О., Несунц Н.С., Пароникян Р.Г., Дургарян Л.К., Акопян А.З., Шахбазян Л.В., Эдилян А.С., Герасимян Д.А. // Хим.-фарм.ж., 1997, т.31, №1, с. 21.
- [4] Лурье С.И., Мамиофе С.М., Равикович Х.М. // ЖОХ, 1951, вып.21, №7, с.1308.
- [5] Nakamizo N. // Bull.Chem.Soc.Japan, 1969, v.42, №4, p.1071 и ссылки в нем.
- [6] Tripathy P.K., Mukerjee A.K. // Synthesis, 1985, №3, P.285.
- [7] Гринштейн Дж., Виниц М. Химия аминокислот и пептидов. М., Мир, 1965, с.821.
- [8] Morgenstern A.P., Schutig C., Nanta Th.H. // Chem.Comm., 1969, №7, p.321.