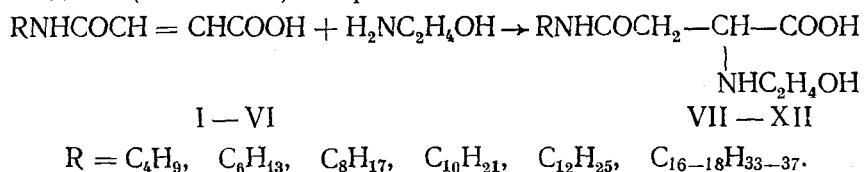


УДК 547.233

МОНОАМИДЫ МАЛЕИНОВОЙ И N(2-ОКСИЭТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ю. В. Танчук, И. А. Ральчук, В. М. Гунько

Продолжая исследования взаимодействия производных малеиновой кислоты с алифатическими аминами [1, 2], в настоящей работе мы показали, что 2-оксиэтиламин присоединяется по двойной связи N-замещенных моноалкил- и моноариламидов малеиновой кислоты (алкилмалеиновых кислот) с образованием соответствующих моноалкиламидов N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты:



Следует отметить, что реакция алкилмалеиновых кислот I—VI, судя по выходу аддуктов VII—XII и продолжительности реакции, с 2-оксиэтиламином проходит в более жестких условиях, чем соответствующее взаимодействие моноэфиров малеиновой кислоты [3]. При низкой температуре (15—20°) и в присутствии эквивалентного количества триэтиламина за 10 ч выход аддуктов составляет 4—5 %, а при температуре кипения водного раствора натриевых солей алкилмалеиновых кислот с эквивалентным количеством 2-оксиэтиламина образуются моноалкиламиды N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты с выходом 60—75 % за то же время (табл. 1).

Таблица 1

Моноалкил-(VII—XII) и моноариламида N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты
(XVII—XXI) $\text{RNHCOCH}_2\text{CH}(\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH})\text{COOH}$

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
				C	H	N		C	H	N
VII	C_4H_9	61	205—206	51,49	8,50	11,84	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$	51,71	8,67	12,06
VIII	C_6H_{13}	68	202—203	55,03	9,01	10,28	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$	55,36	9,29	10,76
IX	C_8H_{17}	70	198—199	57,98	9,67	9,50	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$	58,31	9,78	9,71
X	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	75	195—196	60,53	9,91	8,45	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$	60,92	10,22	8,88
XI	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	72	192—193	62,71	10,02	7,85	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$	62,76	10,53	8,13
XII	$\text{C}_{16-18}\text{H}_{33-37}$	70	180—185	—	—	6,38	—	—	—	—
XVII	C_6H_5	69	212—212	56,79	6,14	10,93	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$	57,12	6,39	11,10
XVIII	$4\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	82	219—220	58,13	6,87	10,60	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$	58,63	6,81	10,52
XIX	$4\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	65	208—209	55,02	6,19	9,44	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$	55,31	6,42	9,92
XX	$4\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4$	61	207—208	44,00	4,51	8,73	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_4$	43,52	4,56	8,46
XXI	$4\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	72	208—209	48,11	4,75	13,78	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{C}_6$	48,18	5,03	14,13

Согласно [4], более низкая (по сравнению с моноэфирами) реакционная способность алкилмалеиновых кислот обусловлена низкими электроноакцепторными свойствами амидных групп. Индукционная константа Тафта метиламидной группы ($\sigma^* = 0,86$) примерно в 2,5 раза

меньше сложноэфирной группы ($\sigma^* = 2,00$) [5]. Нам представлялось, что реакционную способностьmonoамидов малеиновой кислоты можно повысить, увеличив электроотрицательные свойства заместителя у NH-связи амидной группы. Для этого были синтезированы monoариламиды малеиновой кислоты (арилмалеиновые кислоты), содержащие в *n*-

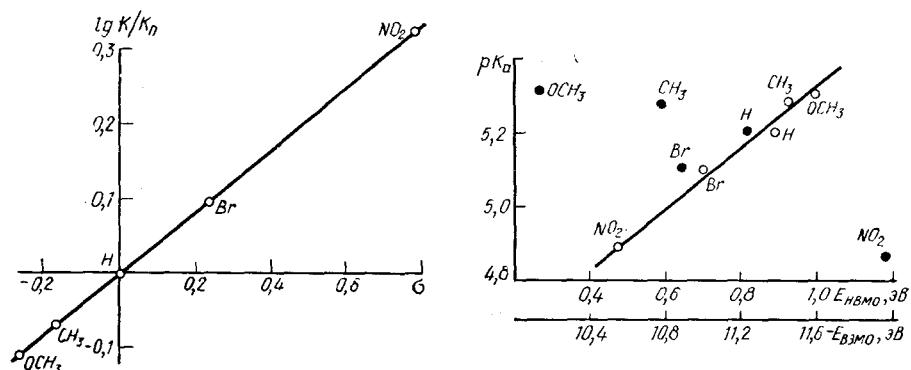


Рис. 1. Корреляционная зависимость $\lg K/K_0$ от σ -констант Гаммета заместителей в *n*-положении ароматического ядра моноариламидов малеиновой кислоты.

Рис. 2. Корреляция pK_a с $E_{n\text{вмo}}$, эВ (кривая) и $E_{v\text{вмo}}$, эВ (темные кружки).

положении ароматического ядра различные по природе заместители: $X-C_6H_4-NHCOCN=CHCOOH$ (XIII–XVI), где $X=H, CH_3, CH_3O, Br, NO_2$.

Влияние заместителя X на реакционную способность полярной сопряженной системы арilmалеиновых кислот можно проследить, изучая кислотно-основные свойства этих соединений. На рис. 1 показано, что константы ионизации pK_a карбоксильных групп находятся в линейной зависимости (коэффициент корреляции $r=0,996$) от величины σ -констант Гаммета. Однако низкое значение реакционной константы $\rho=0,418$ свидетельствует о том, что донорно-акцепторные свойства заместителей в *n*-положении ароматического ядра ариламидной группы незначительно влияют на ионизацию карбоксильных групп, а следовательно, и на реакционную способность сопряженной с ней двойной углерод-углеродной связи в арilmалеиновых кислотах. Причем это влияние практически отсутствует в продуктах реакции — моноариламидах $N(2\text{-оксиэтил})$ аспарагиновой кислоты. Эти данные хорошо согласуются с данными квантово-химического расчета, выполненного по методу ППДП/2 (табл. 2).

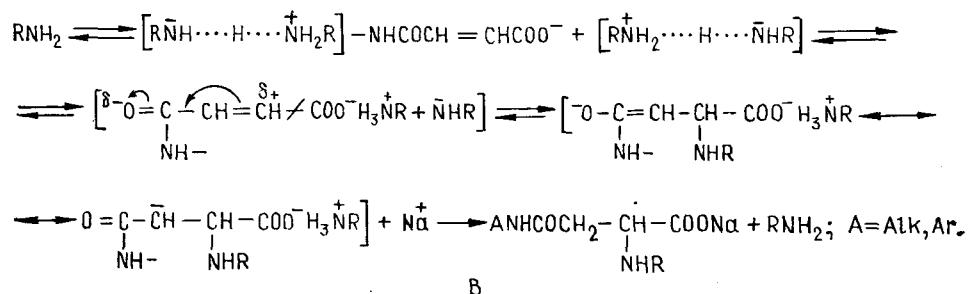
Ранее нами было показано [6], что реакционная способность двойной связи α, β -непредельных соединений удовлетворительно коррелирует

Таблица 2

Результаты квантово-химического расчета молекул моноариламидов малеиновой кислоты $X-C_6H_4-NHCOCN=CHCOOH$

X	$-q_{C\beta}$	$\pi_{C\beta}$	$-q_{C\alpha}$	$\pi_{C\alpha}$	$-q_{C-C}$	Порядок связи по			$q_{\alpha\text{-группы}}$	$-q_{\beta\text{-группы}}$	$-E_{v\text{вмo}}$, эВ	$E_{n\text{вмo}}$, эВ
							Малникену	Вайберту	q заместителя			
NO ₂	0,034	0,012	0,026	0,016	0,041	2,010	1,832	—0,187	—0,003	0,059	12,37	0,481
Br	0,038	0,016	—	0,014	0,016	2,010	1,832	—0,152	0,010	0,066	11,89	0,708
H	0,041	0,015	0,023	0,015	0,019	2,008	1,832	—0,006	0,006	0,075	11,64	0,898
CH ₃	0,042	0,015	0,022	0,015	0,021	2,008	1,832	0,005	0,007	0,076	11,18	0,927
CH ₃ O	0,041	0,015	0,023	0,015	0,019	2,008	1,832	—0,080	0,029	0,076	10,54	1,007

ет только с величиной π -заряда на β -атоме углерода углерод-углеродной двойной связи, активированной электроотрицательными заместителями у α -атома углерода, например, в эфирах акриловой, малеиновой и фумаровой кислот. В результате квантово-химического расчета моноариламидов малеиновой кислоты установлено, что величина π -зарядов на α - и β -атомах углерода $C=C$ связи ($q_{\alpha\pi}=0,015\pm 0,003$ и $q_{\beta\pi}=0,015\pm 0,002$), порядок связи $C=C$ ($2,008\pm 0,002$), а также суммарный заряд ($q_{\text{сум}}=0,013-0,014$) неионизированной карбоксильной группы практически не зависят от донорно-акцепторных свойств заместителей. Сопряжение ароматической системы прерывается на атоме азота ариламидной группы. Удовлетворительная корреляция констант ионизации наблюдается только с энергией нижней вакантной молекулярной орбитали $E_{\text{в}}^3$ арилмалеиновых кислот (рис. 2), которая наиболее чувствительна к изменениям в структуре молекул и на которую идет перенос заряда при образовании переходного комплекса B по вероятному механизму присоединения аминов.



Корреляция pK_a с энергией верхней занятой молекулярной орбитали $E_{\text{в}}^3$ мо значитель но хуже (см. рис. 2).

Эти представления хорошо согласуются с экспериментальными данными. Ни по выходу аддуктов, ни по степени превращения исходного 2-оксиэтиламина, ни по продолжительности реакции нам не удалось заметить различий в реакционной способности моноариламидов малеиновой кислоты, содержащих различные по природе заместители в ароматическом ядре. Выход образующихся моноариламидов N(2-оксиэтил) аспарагиновой кислоты (ариласпартатов XIII—XXI) составляет 60—80 % (см. табл. 1), то есть соответствует выходу алкиласпартатов VII—XII в аналогичных условиях.

Согласно данным потенциометрического титрования, ариласпартаты XVII—XXI характеризуются двумя константами ионизации, pK_{a_1} (отщепление протона) и pK_{a_2} (присоединение протона), значения которых практически не зависят от донорно-акцепторных свойств заместителей (табл. 3). Химическое строение моноалкил- (VII—XII) и моноариламидов N(2-оксиэтил) аспарагиновой кислоты (XVII—XXI) подтверждаются данными ИК-спектроскопии. Однако по качественным данным ИК-спектроскопии оказалось трудно проследить за превращением исходных моноамидов малеиновой кислоты в соответствующие моноамиды N(2-оксиэтил) аспарагиновой кислоты. Полосы поглощения в области $1670-1640 \text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний $C=C$ связи малеиновых кислот, перекрываются полосами поглощения $C=O$ связи амидной группы (I амидная полоса в области $1690-1650 \text{ см}^{-1}$), имеющимися в спектрах исходных и целевых продуктов.

Г а б л и ц а 3
 pK_{a_1} и pK_{a_2} моноэфиров N(2-оксиэтил)
 аспарагиновой кислоты
 $4\text{-X-C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCH}_2\text{CH}(\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH})\text{COOH}$

X	pK_{a_1}	pK_{a_2}
H	$3,66 \pm 0$	$8,54 \pm 0,01$
CH_3	$3,53 \pm 0,02$	$8,90 \pm 0,03$
CH_3O	$3,56 \pm 0,02$	$8,84 \pm 0,02$
Br	$3,57 \pm 0,01$	$8,74 \pm 0,04$
NO_2	$3,60 \pm 0,03$	$8,77 \pm 0,02$

Появление гидроксильной группы в моноамидах N (2-оксиэтил)аспартиновой кислоты ведет только к расширению полосы поглощения в области $3500-3300 \text{ см}^{-1}$ вследствие наложения полос поглощения OH связи 2-оксиэтильной и карбоксильной групп, NH -связи вторичной амино- и амидной групп. В области остальной части спектра также нет существенных отличий. Полосы поглощения $1550-1530$, 1750 и $2700-2500 \text{ см}^{-1}$ подтверждают наличие в структуре исследуемых производных малениново- и аспартиновой кислот амидных и карбоксильных групп [7].

ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрометре UR-20 в таблетках с КВг. Константы ионизации pK_a определяли потенциометрическим титрованием арилмалеаминовых кислот и моноариламидов N (2-оксиэтил)аспартиновой кислоты в водном диметилформамиде (1:1) при $25 \pm 0,1^\circ$ 0,5 н. раствором соляной кислоты и едкого кали на приборе pH-340 с каломельным и стеклянным электродами. Квантово-химический расчет проводили по программе, приведенной в работе [8]. Контроль за превращением 2-оксиэтиламина осуществляли потенциометрическим титрованием проб после осаждения ацетоном натриевых солей ариламидов малениновой и N (2-оксиэтил)аспартиновой кислот.

Монодециламид N (2-оксиэтил)аспартиновой кислоты (X) К раствору 26,5 г монодециламида малениновой кислоты в 100 мл 4 %-ного водного раствора едкого натра добавляли 6,1 г 2-оксиэтиламина и кипятили 10 ч, периодически отбирая пробы для контроля содержания в них исходного 2-оксиэтиламина. После охлаждения до комнатной температуры pH реакционной смеси доводили до 7,5. Выпавший белый осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме над серной кислотой. Выход 24 г (75 %), т. пл. 195-196° (из спирта).

Найдено, %: С 60,53; Н 9,91; N 8,45. $C_{16}H_{32}N_2O_4$. Вычислено, %: С 60,92; Н 10,22; N 8,88.

Другие моноалкиламида N (2-оксиэтил)аспартиновой кислоты (табл. 1, VII-XII) получены аналогично.

Монофениламид N (2-оксиэтил)аспартиновой кислоты (XVII). 19,1 г моноанилида малениновой кислоты и 6,1 г 2-оксиэтиламина в 50 мл 8 %-ного водного раствора едкого натра кипятили 10 ч, периодически отбирая пробы для определения не вступившего в реакцию 2-оксиэтиламина. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь подкисляли соляной кислотой до pH 7,5. Выпавший белый осадок отфильтровывали, промывали на фильтре до нейтральной реакции, сушили и очищали перекристаллизацией из водного этанола.

Аналогично получены моноариламиды XVIII-XXI, их характеристика приведена в табл. 1.

Исходные моноамида малениновой кислоты (I-VI и XIII-XVI) получали по известной методике [9].

1. Танчук Ю. В., Ральчук И. А. Взаимодействие диэфиров малениновой кислоты с этилен-, гексаметилендиаминами и моноэтаноламином.—Журн. орган. химии, 1978, 14, вып. 11, с. 2252-2258.
2. Танчук Ю. В., Ральчук И. А. Синтез производных морфолино- и пиперидинонитарных кислот.—Там же, 1980, 16, вып. 8, с. 1617-1622.
3. Танчук Ю. В., Ральчук И. А. Синтез и кислотно-основные свойства моноэфиров N -(2-гидроксиэтил)аспартиновой кислоты.—Укр. хим. журн., 1977, 43, вып. 7, с. 732-737.
4. Ингольд К. Теоретические основы органической химии.—М.: Мир, 1973.—1054 с.
5. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.—Л.: Химия, 1977.—359 с.
6. Электронная структура и реакционная способность производных акриловой и малениновой кислот в реакции с алкантиолами / Ю. В. Танчук, В. М. Гунько, Л. М. Роев, А. А. Корниенко.—Теорет. и эксперим. химия, 1980, 16, № 5, с. 609-614.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений.—М.: Мир, 1965.—216 с.
8. Маслов В. Г. Программа для расчета методом ППДП молекулярных систем, включающих до 232 орбиталей с включением d-электронов.—Журн. структур. химии, 1979, 20, № 5, с. 949-950.
9. Ральчук И. А. Синтез и исследование новых поверхностно-активных веществ — производных аминонитарных кислот: Автoref. дис. ... канд. хим. наук.—Киев, 1981.—20 с.

Отделение нефтехимии
Института физико-органической
химии и углехимии АН УССР

Поступила
15 января 1982 г.