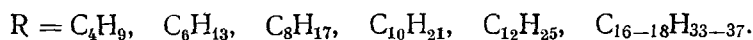
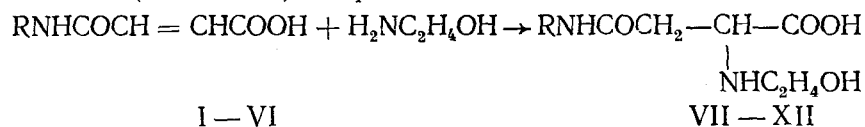


УДК 547.233

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 моноариламинов малеиновой кислоты (алкилмалеаминовых кислот) с образованием соответствующих моноалкиламинов N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты:



Следует отметить, что реакция алкилмалеаминовых 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 алкилмалеаминовых кислот с эквивалентным количеством 2-оксиэтиламина образуются моноалкиламины N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты с выходом 60—75 % за то же время (табл.1).

Таблица 1

Моноалкил-(VII—XII) и моноариламины 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 ₄ H ₉	61	205—206	51,49	8,50	11,84	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₄	51,71	8,67	12,06
VIII	C ₆ H ₁₃	68	202—203	55,03	9,01	10,28	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	55,36	9,29	10,76
IX	C ₈ H ₁₇	70	198—199	57,98	9,67	9,50	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₄	58,31	9,78	9,71
X	C ₁₀ H ₂₁	75	195—196	60,53	9,91	8,45	C ₁₆ H ₃₂ N ₂ O ₄	60,92	10,22	8,88
XI	C ₁₂ H ₂₅	72	192—193	62,71	10,02	7,85	C ₁₈ H ₃₆ N ₂ O ₄	62,76	10,53	8,13
XII	C ₁₆₋₁₈ H ₃₃₋₃₇	70	180—185	—	—	6,38	—	—	—	—
XVII	C ₆ H ₅	69	212—212	56,79	6,14	10,93	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₄	57,12	6,39	11,10
XVIII	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	82	219—220	58,13	6,87	10,60	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₄	58,63	6,81	10,52
XIX	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	65	208—209	55,02	6,19	9,44	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₅	55,31	6,42	9,92
XX	4-Br-C ₆ H ₄	61	207—208	44,00	4,51	8,73	C ₁₂ H ₁₅ BrN ₂ O ₄	43,52	4,56	8,46
XXI	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	72	208—209	48,11	4,75	13,78	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₆	48,18	5,03	14,13

Согласно [4], более низкая (по сравнению с моноэфирами) реакционная способность алкилмалеаминовых 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 способность моноамидов малеиновой кислоты можно повысить, увеличив электроотрицательные свойства заместителя у NH-связи амидной группы. Для этого были синтезированы моноариламида малеиновой кислоты (арилмалеаминовые кислоты), содержащие в *n*-

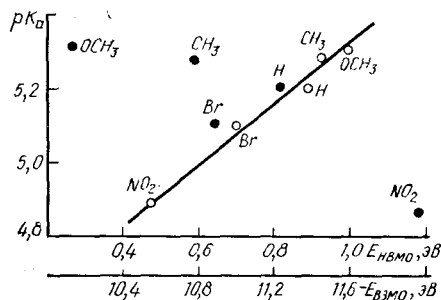
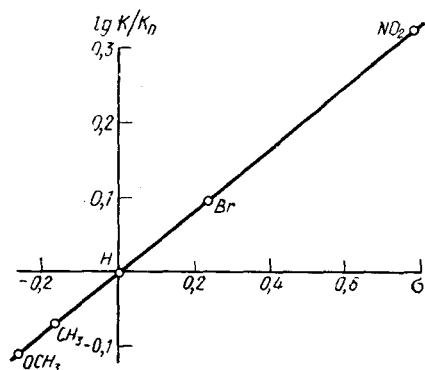


Рис. 1. Корреляционная зависимость $\lg K/K_0$ от σ -констант Гаммета заместителей в *n*-положении ароматического ядра моноариламида малеиновой кислоты.

Рис. 2. Корреляция pK_a с E_{nBMO} , эВ (кривая) и E_{BZMO} , эВ (темные кружки).

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

Влияние заместителя X на реакционную способность полярной сопряженной системы арилмалеаминовых 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 ариламида группы незначительно влияют на ионизацию карбоксильных групп, а следовательно, и на реакционную способность сопряженной с ней двойной углерод-углеродной связи в арилмалеаминовых кислотах. Причем это влияние практически отсутствует в продуктах реакции — моноариламидах N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты. Эти данные хорошо согласуются с данными квантово-химического расчета, выполненного по методу ППДП/2 (табл. 2).

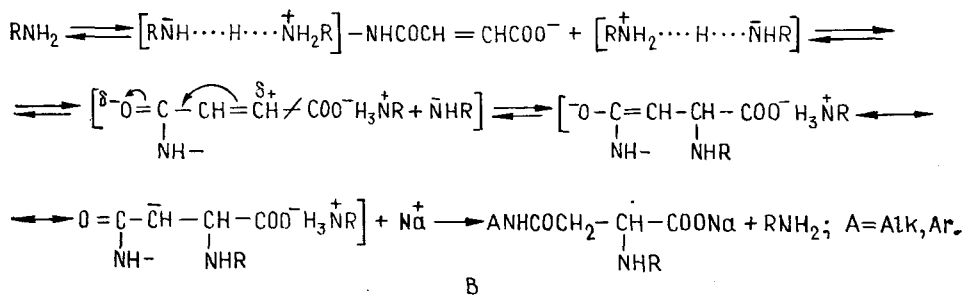
Ранее нами было показано [6], что реакционная способность двойной связи α, β -непредельных соединений удовлетворительно коррелиру-

Таблица 2

Результаты квантово-химического расчета молекул моноариламида малеиновой кислоты $X-C_6H_4NHCOCH=CHCOOH$

X	$-q_{C\beta}$	$\pi_{C\beta}$	$-q_{C\alpha}$	$\pi_{C\alpha}$	$-q_{C=C}$	Порядок связи по		q заместителя	q_{α} -группы	$-q_{\beta}$ -группы	$-E_{BZMO}$, эВ	E_{nBMO} , эВ
						Маллену	Вайбергу					
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
B	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_3O	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 fumarовой кислот. В результате квантово-химического расчета моноариламидов малеиновой кислоты установлено, что величина π -зарядов на α - и β -атомах углерода С=С связи ($q_{\alpha}^{\pi}=0,015\pm 0,003$ и $q_{\beta}^{\pi}=0,015\pm 0,002$), порядок связи С=С ($2,008\pm 0,002$), а также суммарный заряд ($q^{\Sigma}_{\text{COOH}}=0,013-0,014$) 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 $E_{\text{НВМО}}$ арилмалеаминовых кислот (рис. 2), которая наиболее чувствительна к изменениям в структуре молекул и на которую идет перенос заряда при образовании переходного комплекса В по вероятному механизму присоединения аминов.



Корреляция pK_a с энергией верхней занятой молекулярной орбитали $E_{\text{В}}^{\text{ЗМО}}$ значительно 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_{a1} (отщепление протона) и pK_{a2} (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 см^{-1} , характерные для валентных колебаний С=С связи малеаминовых кислот, перекрываются полосами поглощения С=О связи амидной группы (I амидная полоса в области 1690—1650 см^{-1}), имеющимися в спектрах исходных и целевых продуктов.

Таблица 3
 pK_{a1} и pK_{a2} моноэфиров N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты
4-X-C₆H₄-NHCOCH₂CH(NHC₂H₄OH)COOH

X	pK_{a1}	pK_{a2}
H	3,66 ± 0	8,54 ± 0,01
CH ₃	3,53 ± 0,02	8,90 ± 0,03
CH ₃ O	3,56 ± 0,02	8,84 ± 0,02
Br	3,57 ± 0,01	8,74 ± 0,04
NO ₂	3,60 ± 0,03	8,77 ± 0,02

Появление гидроксильной группы в моноамидах N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты ведет только к расширению полосы поглощения в области 3500—3300 см⁻¹ вследствие наложения полос поглощения ОН 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 см⁻¹ подтверждают наличие в структуре исследуемых производных малеиново- и аспарагиновой 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 моноариламинов N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты в водном диметилформамиде (1:1) при 25±0,1° 0,5 н. раствором соляной кислоты и едкого кали на приборе рН-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 ариламинов малеиновой и N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислот.

Монодециламид N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты (X) К раствору 26,5 г монодециламида малеиновой кислоты в 100 мл 4 %-ного водного раствора едкого натра прибавляли 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 рН 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. С₁₆Н₃₂N₂O₄. Вычислено, %: С 60,92; Н 10,22; N 8,88.

Другие моноалкиламины N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты (табл. 1, VII—XII) получены аналогично.

Монофениламид N(2-оксиэтил)аспарагиновой кислоты (XVII), 19,1 г моноанилида малеиновой 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 рН 7,5. Выпавший белый осадок отфильтровывали, промывали на фильтре до нейтральной реакции, сушили и очищали перекристаллизацией из водного этанола.

Аналогично получены моноариламины XVIII—XXI, их характеристика приведена в табл. 1.

Исходные моноамины малеиновой кислоты (I—VI и XIII—XVI) получали по известной методике [9].

1. Танчук Ю. В., Ральчук И. А. Взаимодействие диэфиров малеиновой 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 пиперидиноянтраных 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)аспарагиновой 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 малеиновой кислот в реакции с алкантолами / 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 аминоянтраных кислот: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1981.— 20 с.

Отделение нефтехимии
Института физико-органической
химии и углехимии АН УССР

Поступила
15 января 1982 г.