

Реакции *гем*-дихлорциклопропилметилловых эфиров *n*-аминобензойной и *m*-аминокоричной кислот с изоцианатами

© Митрасов^{1*} Юрий Никитич, Савинова¹ Надежда Петровна,
Афанасьева¹ Кристина Сергеевна, Трофимова¹ Лариса Михайловна,
Фролова² Мария Александровна

¹ Кафедра естественнонаучного образования. Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева. ул. К. Маркса, 38. г. Чебоксары, 428000. Чувашская Республика. Россия. Тел.: +7 (835) 222-02-28. E-mail: mitrasov_un@mail.ru

² Кафедра химической технологии и защиты окружающей среды. Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова. Московский пр., 15. г. Чебоксары, 428015. Чувашская Республика. Россия. Тел.: +7 (835) 245-24-68 (доб. 23-01).

*Ведущий направление; †Поддерживающий переписку

Ключевые слова: *n*-аминобензойная кислота, *m*-аминокоричная кислота, 2-бромметил-1,1-дихлорциклопропан, изоцианаты, тиоизоцианаты, дизамещенные мочевины и тиомочевины, бисмочевины.

Аннотация

N-Замещенные несимметричные мочевины являются ценными синтонами органического синтеза и находят широкое применение в промышленности, машиностроении, сельском хозяйстве и медицине. Повышенный интерес представляет функционализация мочевины различными биогенными группами, например, введением фрагментов ароматических аминокислот, содержащих в кислотной части трехчленный карбоцикл. Это обусловлено тем, что соединения указанного типа широко распространены в природе и выполняют в растениях и живых организмах важные функции, являясь промежуточными продуктами биосинтеза.

В связи с этим целью работы являлась разработка методов синтеза новых типов *N*-замещенных мочевины, содержащих структурные фрагменты замещенных бензойной и коричной кислот, а также циклопропана. Для достижения поставленной цели нами был использован один из наиболее эффективных методов синтеза мочевины различного типа замещения, который базируется на взаимодействии изоцианатов с аминами. В качестве аминов были использованы *гем*-дихлорциклопропилловые эфиры *n*-аминобензойной (1) и *m*-аминокоричной (2) кислот.

Введение циклопропилметильного фрагмента в кислотную часть *n*-аминобензойной и *m*-аминокоричной кислот осуществляли алкилированием калиевых солей этих кислот 2-бромметил-1,1-дихлорциклопропаном в среде диметилформамида при температуре 140 °С в присутствии каталитических количеств триэтилбензиламмоний хлорида. Оказалось, что в приведенных условиях реакции протекает хемоселективно по бромметильной группе с сохранением трехчленного цикла. В качестве изоцианатов нами были использованы коммерчески доступные фенилизотиоцианат, фенилтиоизоцианат, гексаметилен-, изофорон-, 2,4-толуилен-, 4,4'-метилендифенилдиизоцианаты и 4,4'-метилен-бис-(циклогексализоцианат) без дополнительной очистки.

Общая методика синтеза замещенных мочевины заключалась в прибавлении изоцианатов к раствору *n*-аминобензоата 1 или *m*-аминоциннамата 2 в абсолютном бензоле или 1,4-диоксане и последующем выдерживании реакционной смеси при температуре 25-90 °С. В случае моноизоцианатов использовали эквимольное соотношение реагентов, а в случае диизоцианатов – 1:2. Контроль за протеканием реакций и чистотой образующихся соединений осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии на пластинах типа «Silufol». Строение синтезированных замещенных мочевины и тиомочевины подтверждали данными ИК- и ЯМР ¹H спектров, а состав – элементным анализом.

Установлено, что реакции фенилизотиоцианата с *m*-аминоциннаматом 2 и фенилтиоизоцианата с *n*-аминобензоатом 1 приводят к образованию продуктов нуклеофильного присоединения – *E*-2,2-дихлорциклопропилметил-3-(3-фенилуридофенил)пропеноату и 2,2-дихлорциклопропилметил-4-(3-фенилтиоуреидо)бензоату соответственно. В случае алифатических, карбоциклических и ароматических диизоцианатов были синтезированы новые типы несимметричных бисмочевины, содержащих биогенную *гем*-дихлорциклопропилную группу.

Полная исследовательская публикация _____ Митрасов Ю.Н., Савинова Н.П., Афанасьева К.С.,
Трофимова Л.М., Фролова М.А.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Митрасов Ю.Н., Савинова Н.П., Афанасьева К.С., Трофимова Л.М., Фролова М.А. Реакции *гем*-дихлор-циклопропилметиловых эфиров *n*-аминобензойной и *m*-аминокоричной кислот с изоцианатами.

Бутлеровские сообщения. **2024**. Т.80. №11. С.15-23. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-11-15

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Митрасов Ю.Н., Савинова Н.П., Афанасьева К.С., Трофимова Л.М., Фролова М.А. Реакции *гем*-дихлор-циклопропилметиловых эфиров *n*-аминобензойной и *m*-аминокоричной кислот с изоцианатами.

Бутлеровские сообщения А. **2024**. Т.9. №4. Id.7. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-11-15/ROI-jbc-RA/24-9-4-7

The output for citing the English online version of the article:

Yury N. Mitrasov, Nadezhda P. Savinova, Kristina S. Afanasyeva, Larisa M. Trofimova, Maria A. Frolova.

Reactions of *gem*-dichlorocyclopropylmethyl esters of *p*-aminobenzoic and *m*-aminocinnamic acids with isocyanates. *Butlerov Communications A*. **2024**. Vol.9. No.4. Id.7. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-11-15/ROI-jbc-A/24-9-4-7