

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.69+547.655.6

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ
 β-(1-НАФТИЛ)ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А. Л. МНДЖОЯН и В. Е. БАДАЛЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 XII 1968

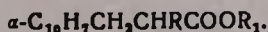
Для изучения зависимости между строением и спазмолитической активностью получен ряд аминокэфиров α-замещенных β-(1-нафтил)пропионовых кислот. Разработан метод синтеза 5- и 4,5-замещенных фурфурилхлоридов.

Табл. 7, библиограф. ссылок 26.

За последнее время появилось много работ, посвященных синтезу биологически активных соединений, содержащих в качестве основного элемента α-замещенные нафталиновые структуры [1—8].

Результаты фармакологических исследований показали, что такие соединения обладают большим спектром биологического воздействия — от нейростимулирующего до спазмолитического. Авторы отмечают, что замена бензольного кольца нафталиновым резко повышает биологическую активность соединений [1, 2]. В исследованных соединениях были препараты активнее папаверина в 30—40 раз [3], аспирина — в 2—3 раза [1], эфиров л-хлорфеноксисукусной кислоты (психостимулятор) — в 5—10 раз [2] и т. д.

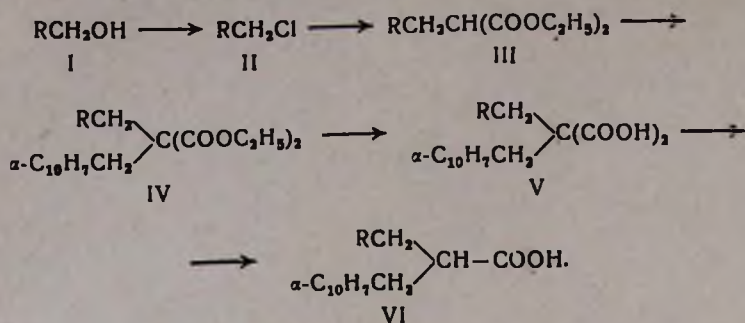
В продолжение исследований по синтезу спазмолитических препаратов был получен ряд аминокэфиров α-замещенных β-(1-нафтил)-пропионовых кислот общей формулы:



В качестве аминокислот были использованы α,β-диметил-γ-диметил- и -диэтиламинопропанола, хорошо зарекомендовавшие себя в синтезе таких ганглиолитиков как ганглерон и кватерон [9].

Для изучения зависимости между строением и спазмолитической активностью аминокэфиров в α-положение кислотной части введены незамещенный, гидрированный и 5- и 4,5-замещенные фурфуроловые остатки.

Синтез исходных кислот осуществлен по схеме:



5- и 4,5-Замещенные фурфуроловые спирты получены с удовлетворительными выходами восстановлением алюмогидридом лития алкиловых эфиров соответствующих фуран-2-карбоновых кислот (табл. 1). Для сравнения бензфурфуроловый спирт был получен восстановлением алюмогидридом лития как кумариловой кислоты [16], так и ее этилового эфира. В обоих случаях выход был почти одинаковым — порядка 80—85%.

Действием на спирты I хлористым тионилом в среде абсолютного эфира получены соответствующие хлориды II. Из полученных хлоридов в литературе описаны хлористый фурфурил [17] и 5-метилфурфурилхлорид [18, 19].

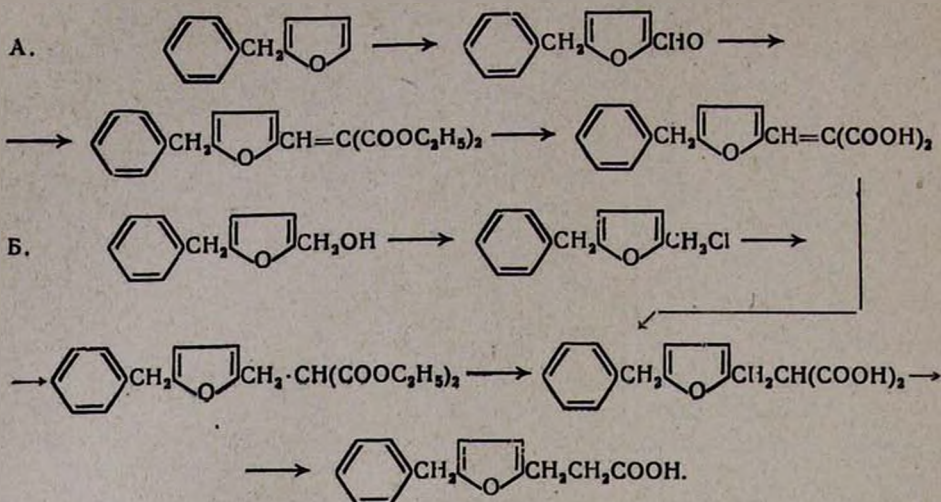
Метод получения хлористого фурфурила разработан достаточно хорошо, в то время как метод получения 5-метильного производного требовал значительной доработки, так как 5-метилфурфурилхлорид получался не всегда [18]. Исследование взаимодействия 5- и 4,5-замещенных фурфуроловых спиртов с хлористым тионилом показало, что выход хлорида сильно зависит от температуры, причем оптимальная температура ограничена интервалом в несколько градусов — при температурах ниже оптимальной реакция не протекает, а выше — происходит осмоление. Оптимальные температуры сугубо специфичны: так, для 5-метильного производного она равна 2°, а не —15°, как указано в литературе [18, 19], 5-бензил- и 5-метил-4-бензил-замещенных — 0°, 5-*n*-метоксибензила — 5—10°, 5-*m*, *n*-диметоксибензила — 5°, а 4,5-диметилзамещенного — 10°.

Проведение реакции при указанных оптимальных температурах обеспечивает выходы порядка 40—70%. Все 4- и 4,5-замещенные фурфурилхлориды нестойки и осмоляются не только при нагревании, но и в отсутствии растворителя. Попытки перегнать хлориды даже при 0,05 мм не имели успеха; поэтому для дальнейших реакций использовались концентрированные эфирные растворы.

В виду того, что хлориды не перегонялись и отпадала возможность аналитического контроля, был осуществлен встречный синтез β-(5-бензилфуран-2)пропионовой кислоты (А, Б).

$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{C} \\ | \quad / \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$

R ₁	R ₂	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	M _R D		А н а л и з, %					
							найдено	вычислено	С		Н		ОН	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H		C ₁₃ H ₁₄ O ₂	84,5	187—188/5	—	—	—	—	71,54	71,53	6,80	6,47	8,90	7,82
H		C ₁₄ H ₁₆ O ₄	52,7	210—212/5	—	—	—	—	67,51	67,74	6,21	6,50	7,53	6,87
CH ₃		C ₇ H ₁₀ O ₂	89,9	95—96/10	1,0522	1,4911	34,73	34,56	66,54	66,67	8,00	7,93	14,10	13,47
		C ₁₂ H ₁₄ O ₂	74,2	167—169/5	1,1113	1,5580	58,68	58,68	77,30	77,19	6,90	6,99	9,30	8,41



Метод А связан с трудностью получения соответствующих альдегидов, сложностью разделения продуктов восстановления, а при получении дизамещенных малоновых эфиров — многостадийностью. Метод Б значительно проще и доступнее. Синтезированные обоими методами образцы 5-бензилфурфурилмалоната оказались идентичными по своим физико-химическим показателям, а 5-бензилфуран-2-пропионовая кислота имела т. пл. 49—50° и при смешении не давала температурной депрессии.

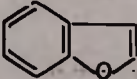
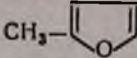
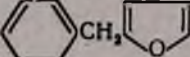
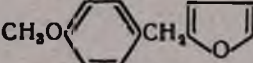
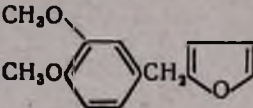
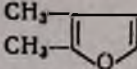
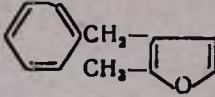
Мономалоновые производные (табл. 2) получены обычным методом из соответствующих хлоридов. В случае тетрагидрофурфурильного производного использован бромид, так как хлорид не вступает в реакцию малонового синтеза [20]. Введение второго радикала — α -нафтилметила — протекало гладко и с хорошими выходами (табл. 3). После омыления и декарбоксилирования монокислоты выделялись из реакционной смеси перегонкой в глубоком вакууме (табл. 4).

Хлорангидриды кислот неустойчивее соответствующих кислот, они перегоняются с трудом, с небольшим первоначальным разложением (табл. 5).

Для биологических испытаний получены четвертичные соли аминоэфиров (табл. 6, 7) — гидрохлориды и йодалкилаты. Гидрохлориды гигроскопичны, хорошо растворимы в воде. Йодалкилаты — низкоплавкие или некристаллизующиеся в отсутствие абсолютного эфира вещества.

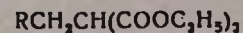
Бумажная хроматография кислот в системе растворителей аммиачная вода—вода—этиловый спирт в соотношении 1:3:16 показала их удовлетворительную чистоту. Значения R_f приведены в таблице 4.

ИК и УФ спектроскопия кислот подтвердила наличие соответствующих групп и заместителей.

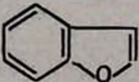
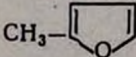
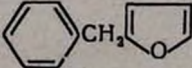
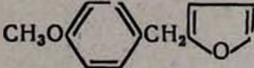
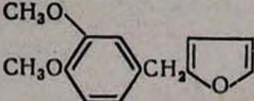
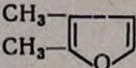
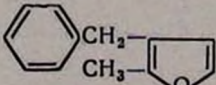
R	Молекулярная формула	Выход, %
	$C_{16}H_{18}O_5$	67,8
	$C_{13}H_{18}O_5$	37,7*
	$C_{18}H_{22}O_5$	55,6*
	$C_{20}H_{24}O_8$	54,7*
	$C_{21}H_{26}O_7$	44,1*
	$C_{14}H_{20}O_5$	30,8*
	$C_{20}H_{24}O_5$	58,9*

* Выход рассчитан на исходный спирт.

Таблица 2



Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		А н а л и з, %			
			найденно	вычислено	С		Н	
					найденно	вычислено	найденно	вычислено
179—182/3	1,1650	1,5170	75,39	74,77	66,36	66,22	6,07	6,22
132—135/3	1,0810	1,4491	63,11	64,05	60,96	61,43	6,83	7,14
201—203/3	1,1061	1,5124	89,69	88,16	69,30	69,09	6,84	6,71
222—224,1	1,1321	1,5177	96,42	94,42	66,24	66,61	6,78	6,72
236—238/1	1,1649	1,5288	103,33	100,68	64,80	64,58	6,70	6,72
152—154/3	—	—	—	—	62,39	62,68	7,62	7,47
204—206,1	1,1182	1,5201	94,20	92,78	70,00	69,74	7,03	7,02

R	Молекулярная формула	Выход, %
	$C_{21}H_{16}O_5^*$	83,0
	$C_{24}H_{26}O_5$	77,5
	$C_{30}H_{30}O_5$	74,6
	$C_{32}H_{32}O_6^*$	74,8
	$C_{32}H_{34}O_7^*$	64,9
	$C_{28}H_{28}O_5^*$	55,3
	$C_{31}H_{32}O_5^*$	63,5

* Вязкая жидкость.

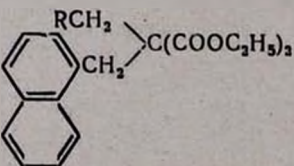


Таблица 3

676

Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	M_{R_D}		А н а л и з, %			
			найдено	вычислено	С		Н	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
254—256/1,0	—	—	—	—	75,22	75,33	6,27	6,08
222—225/1,0	1,1808	1,5560	107,38	108,11	73,32	73,13	6,48	6,63
282—284/1,0	1,1732	1,5772	132,96	132,22	76,29	76,57	6,72	6,43
302—303/0,8	—	—	—	—	74,41	74,37	6,37	6,44
307—309/0,6	—	—	—	—	72,62	72,45	6,84	6,45
233—235/1,0	—	—	—	—	73,80	73,51	7,00	6,90
297—299/1,0	—	—	—	—	76,70	76,82	6,94	6,66

А. Л. Милжов, В. Е. Бадалян

Экспериментальная часть

5- и 4,5-Замещенные фурфурилловые спирты (I) получены восстановлением алюмогидридом лития метиловых эфиров соответствующих фуран-2-карбоновых кислот [10—13, 15, 22—24], аналогично 5-метил и 5-бензилфурфурилловому спирту [12, 14] (табл. 1).

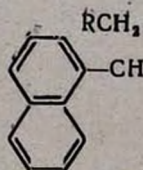
5- и 4,5-Замещенные фурфурилхлориды (II). К смеси 0,2 моля соответствующего фурфурилового спирта, 0,24 моля сухого пиридина, 100 мл абсолютного эфира при охлаждении до оптимальной температуры и интенсивном перемешивании прибавляют 0,22 моля хлористого тионила в 100 мл абсолютного эфира. После окончания прибавления перемешивают еще 1 час, жидкость декантируют, а осадок несколько раз промывают абсолютным эфиром. Эфирный раствор при охлаждении ледяной водой обрабатывают 25 мл 50%-ного раствора едкого кали. Эфирный раствор декантируют, сушат прокаленным сульфатом натрия и концентрируют в вакууме на холоду до объема 80—100 мл. Ввиду того, что 5- и 4,5-замещенные фурфурилхлориды осмоляются при нагревании, для дальнейшей реакции используется свежеконцентрированный эфирный раствор.

Хлористый бензофурфурил, -фурфурил и бромистый тетрагидрофурфурил получены описанными в литературе методами [16, 17, 20].

Монозамещенные малонаты (III). К алкоголяту натрия, полученному из 0,2 г-ат. натрия и 150 мл свежеприготовленного абсолютного этилового спирта, прибавляют 0,3 моля диэтилмалоната и через 30 минут при охлаждении ледяной водой прибавляют свежеконцентрированный эфирный раствор соответствующего фурфурилхлорида, полученный при хлорировании 0,2 моля спирта. Смесь оставляют на ночь, кипятят 4 часа, отгоняют растворитель, к остатку добавляют 200 мл воды и вещество экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты сушат сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 2). Тетрагидрофурфурил-, фурфурил- и α -нафтилметилмалонаты получены описанными в литературе методами [20—22].

Дизамещенные малонаты (IV). К алкоголяту натрия, полученному из 0,2 молей натрия и 150 мл абсолютного спирта, прибавляют 0,2 моля монозамещенного малоната, кипятят 3 часа и по охлаждении прибавляют 0,21 моля α -хлорметилнафталина [25]. Смесь кипятят 12 часов и по охлаждении вливают в воду. Экстрагируют эфиром, сушат сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

α -Замещенные β -(1-нафтил)пропионовые кислоты (VI). К 0,2 моля диэтилового эфира дизамещенной малоновой кислоты приливают 200 мл 15%-ного водно-спиртового раствора едкого кали. Кипятят 12 часов, вливают в воду, экстрагируют эфиром. К водному слою прибавляют 250 мл эфира и подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой; выделившуюся кислоту экстрагируют эфиром, су-



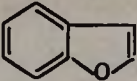
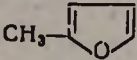
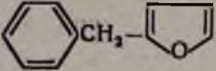
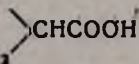
R	Молекулярная формула	Выход, %
1	2	3
	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3^*$	82,6
	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3^{**}$	79,3
	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3$	71,5
	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$	73,0
	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3$	75,2

Таблица 4



Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	А н а л и з, %				R _f
		С		Н		
		най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	
4	5	6	7	8	9	10
225—226/3,0	—	—	—	—	—	0,57
218—220/3,0	72—74	—	—	—	—	0,74
259—261/3,0	111—112	80,30	79,98	5,59	5,49	0,68
228—230/3,0	68—70	77,74	77,52	6,44	6,16	0,80
280—283/1,0	70—72	81,40	81,04	6,12	5,99	0,73

1	2	3
<chem>COc1ccc(cc1)Cc2ccoc2</chem>	$C_{26}H_{24}O_4$	82,5
<chem>COc1cc(Cc2ccoc2)ccc1OC</chem>	$C_{27}H_{22}O_5$	74,2
<chem>CC1=CC=CC=C1Cc2cc(C)oc2C</chem>	$C_{20}H_{20}O_2$	55,4
<chem>Cc1ccccc1Cc2cc(C)oc2</chem>	$C_{26}H_{24}O_2$	70,5

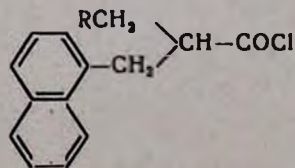
* Описан в литературе [5].

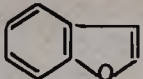
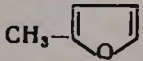
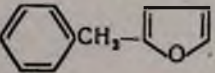
** Описан в литературе [1].

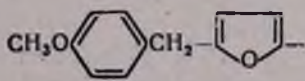
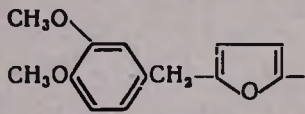
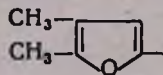
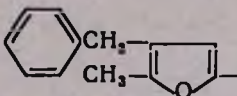
Продолжение таблицы 4

4	5	6	7	8	9	10
274—276/0,4	—	80,13	79,98	6,31	6,04	0,90
285—288/0,4	61—62	75,07	75,34	6,29	6,11	0,82
230—232/1,0	—	78,26	77,91	6,80	6,53	0,82
264—266/0,4	51—52	81,07	81,22	6,22	6,30	0,85

Таблица 5



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	МК _D		А н а л и з, %					
						найдено	вычислено	С		Н		Cl	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClO}_2^*$	74,2	201—202/1,0	—	—	—	—	71,19	71,43	6,60	6,32	12,06	11,70
	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClO}_2$	78,2	190—192/1,0	1,2017	1,6007	80,58	80,70	72,12	72,38	5,14	5,06	11,70	11,86
	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ClO}_2^*$	80,6	228—230/1,0	—	—	—	—	76,05	75,75	5,02	4,91	9,95	10,17
	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClO}_2$	70,5	202—204/1,0	1,1781	1,5826	88,69	86,59	73,17	72,93	5,35	5,48	10,70	10,35
	$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{ClO}_2^*$	87,3	277—280/1,0	—	—	—	—	77,49	77,23	5,22	5,43	9,28	9,12

1	2	3	4	5	6
	$C_{28}H_{23}ClO_3^*$	75,0	280—282/0,6**	—	—
	$C_{27}H_{25}ClO_4^*$	69,4	285—286/0,4**	—	—
	$C_{20}H_{19}ClO_2^*$	72,6	210—212/1,0	—	—
	$C_{28}H_{23}ClO_3^*$	74,1	253—255/0,6**	—	—

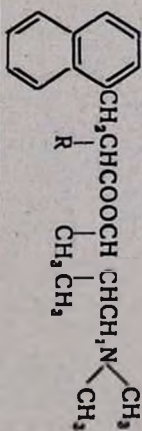
* Вязкая жидкость.

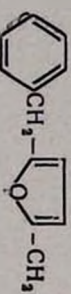
** Перегоняется с разложением.

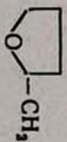
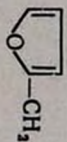
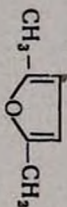
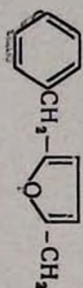
Продолжение таблицы 5

7	8	9	10	11	12	13	14
—	—	74,33	74,57	5,97	5,53	8,61	8,46
—	—	72,07	72,24	6,03	5,62	7,81	7,90
—	—	73,67	73,50	6,19	5,86	11,12	10,85
—	—	77,25	77,50	6,01	5,76	9,07	8,80

Таблица 6



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	M _R		Анализ, %					
						найдено	вычислено	С		Н		найдено	N
								найдено	вычислено	найдено	вычислено		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
H	C ₂₀ H ₂₁ NO ₂	90,6	182—183/1,0	1,0240	1,5415	96,22	93,42	76,40	76,60	8,91	8,70	4,67	4,47
	C ₂₃ H ₂₃ NO ₃ *	46,3	233—235/1,0	—	—	—	—	75,21	75,54	9,03	8,87	3,67	3,52
	C ₂₅ H ₂₁ NO ₃	84,7	226—227/1,0	1,0549	1,5448	116,71	115,02	76,38	76,29	7,85	7,95	3,70	3,56
	C ₂₆ H ₂₃ NO ₃ *	88,3	261—262/1,0	—	—	—	—	78,77	78,55	7,79	7,49	3,28	3,15
	C ₂₆ H ₂₃ NO ₃	82,5	233—234/1,0	1,0571	1,5481	122,30	119,64	76,90	76,64	7,86	8,16	3,81	3,41
	C ₂₃ N ₂ NO ₃ *	76,3	280—282/0,8	—	—	—	—	79,22	79,49	7,93	7,70	3,10	2,89



1	2	3	4	5
<chem>COc1ccccc1CC2=CC=CC=C2O</chem>	$C_{33}H_{39}NO_4^*$	77,3	304—305/0,6	—
<chem>COc1ccc(cc1CC2=CC=CC=C2O)OC</chem>	$C_{34}H_{41}NO_5^*$	74,1	302—304/0,4	—
<chem>CC1=CC=CC=C1CC2=CC=CC=C2OC</chem>	$C_{27}H_{35}NO_3^*$	70,8	239—240/1,0	—
<chem>c1ccccc1CC2=CC=CC=C2OC</chem>	$C_{33}H_{39}NO_3^*$	76,3	248—250/0,2	—

* Вязкая жидкость.

Продолжение таблицы 6

6	7	8	9	10	11	12	13	14
—	—	—	76,85	77,17	7,43	7,65	3,04	2,72
—	—	—	74,83	75,11	8,01	7,60	2,79	2,58
—	—	—	77,21	76,93	8,60	8,37	3,10	3,32
—	—	—	79,94	79,66	8,23	7,89	3,10	2,81

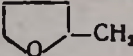
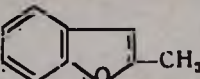
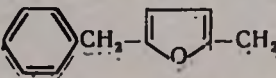
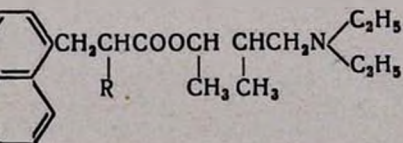
R	Молекулярная формула
1	2
H	$C_{22}H_{31}NO_2$
	$C_{27}H_{39}NO_3^*$
	$C_{27}H_{35}NO_3$
	$C_{31}H_{37}NO_3^*$
	$C_{28}H_{37}NO_3$
	$C_{34}H_{41}NO_3^*$

Таблица 7



Выход, %	Т. кип. °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		А н а л и з, %					
				найдено	вычислено	С		Н		N	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
89,8	188—190/1,0	1,0072	1,5332	105,26	102,66	77,60	77,40	9,40	9,14	3,87	4,10
42,7	240—241/1,0	—	—	—	—	76,05	76,18	9,36	9,25	3,47	3,29
81,3	233—234/1,0	1,0434	1,5321	125,22	124,27	76,50	76,92	8,65	8,37	3,54	3,33
85,1	270—271/1,0	—	—	—	—	78,80	78,94	8,06	7,91	3,03	2,97
83,1	240—241/1,0	1,0446	1,5420	131,24	128,87	77,45	77,20	8,51	8,56	2,95	3,22
79,5	287—288/0,8	—	—	—	—	80,15	79,81	7,96	8,07	2,48	2,74

1	2	3	4	5	6
<chem>COc1ccc(cc1)Cc2ccoc2</chem>	$C_{35}H_{43}NO_4^*$	78,7	310—311/0,6	—	—
<chem>COc1cc(OC)ccc1Cc2ccoc2</chem>	$C_{36}H_{45}NO_5^*$	76,8	308—310/0,4	—	—
<chem>Cc1cc(C)oc1Cc2ccccc2</chem>	$C_{29}H_{39}NO_3^*$	72,7	240—242/0,8	—	—
<chem>Cc1cc(C)oc1Cc2ccccc2</chem>	$C_{35}H_{43}NO_3^*$	68,3	255—256/0,2	—	—

* Вязкая жидкость.

Продолжение таблицы 7

7	8	9	10	11	12	13	14
—	—	77,31	77,52	7,96	8,00	2,84	2,58
—	—	75,93	75,62	8,15	7,93	2,78	2,45
—	—	77,80	77,46	9,04	8,75	3,41	3,12
—	—	80,26	79,94	8,31	8,25	2,51	2,67

шат сульфатом натрия, отгоняют растворитель, а остаток декарбосилируют в атмосфере азота при $180-200^\circ$ в течение 2 часов. Монокарбоновую кислоту перегоняют в вакууме (табл. 4).

Хлорангидриды. К раствору 0,1 моля кислоты в 150 мл абсолютного бензола приливают 0,13 моля хлористого тионила, кипятят 4 часа, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в глубоком вакууме (табл. 5).

Аминоэфиры. К раствору 0,1 моля хлорангидрида в 100 мл абсолютного бензола приливают 0,12 моля аминокспирта в 30 мл абсолютного бензола. Кипятят 4 часа, подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой и экстрагируют водой. Водный слой подщелачивают 10%-ным раствором едкого натра. Аминоэфир экстрагируют эфиром, сушат сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 6, 7).

Диэтиловый эфир 5-бензилфурфурилиденмалоновой кислоты. Получен аналогично диэтиловому эфиру фурфурилиденмалоновой кислоты [26]. Выход 62%; т. кип. $220-222^\circ/1 \text{ мм}$; т. пл. $43-44^\circ$. Найдено %: С 69,27; Н 6,41. Вычислено %: С 69,52; Н 6,13.

5-Бензилфурфурилиденмалоновая кислота. Получена омылением ее диэтилового эфира. Выход 95,2%; т. пл. 167° (с разложением). Найдено %: С 66,25; Н 4,32. Вычислено %: С 66,18; Н 4,44.

5-Бензилфурфурилмалоновая кислота. Метод А. Получена восстановлением натриевой соли 5-бензилфурфурилиденмалоновой кислоты амальгамой натрия. Взято кислоты 0,2 моля, 2%-ой амальгамы натрия 1,0 кг. Выход 86,5%; т. пл. $136-137^\circ$.

Метод Б. Получена омылением диэтилового эфира 5-бензилфурфурилмалоновой кислоты. Выход 87,0%; т. пл. $136-137^\circ$.

β -(5-Бензилфуран-2)пропионовая кислота. Получена декарбосилированием 5-бензилфурфурилмалоновой кислоты, полученной как по методу А, так и по методу Б. Выход 85-88%; т. пл. $49-50^\circ$. Найдено %: метод А С 73,23; Н 6,08; метод Б С 73,18; Н 6,21. Вычислено %: С 73,03; Н 6,13.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ β -(1-ԱՆՖԻԼ)-ՊՐՈՊԻՈՆԱԹՔՎԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ:

Ա. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ և Վ. Ե. ԲԱԴԱԼՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կառուցվածքի և սպազմոլիտիկ հատկությունների միջև եղած կապը լուսամասերելու նպատակով սինթեզված են մի շարք α -տեղակալված β -(1-նաֆթիլ)-պրոպիոնաթթուների ամինոէսթերներ, Այդ թթուները ստացված են մալոնալին սինթեզի միջոցով, Մշակված է 5- և 4,5-տեղակալված ֆուրֆուրիլբուրիդների սինթեզի եղանակ,

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *E. Szarvasi, L. Neuvy*, Bull. Soc. Chim. France, 1962, 1343.
2. *M. Delepine, E. Szarvasi, L. Neuvy, L. Fontaine*, C. r., 260, 921 (1965).
3. *M. Delepine, E. Szarvasi, M. Balssat, L. Fontaine*, C. r., 269, 3095 (1965).
4. *E. Szarvasi, M. Balssat, L. Fontaine, M. Grand*, Bull. Soc., chim. Fr., 1966, 1838.
5. *Lipha*, Бельг. пат., 613, 547 (1962); С. А., 58, 1435 (1963).
6. *Lipha*, Франц. пат., 1.289.597 (1962); С. А., 57, 16 563 (1962).
7. *Lipha*, Франц. пат., М 1318 (1962); С. А., 58, 506 (1963).
8. *E. Szarvasi, L. Neuvy, L. Fontaine*, Bull. Soc. Chim. Fr., 1963, 1181.
9. *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян*, ДАН АрмССР, 24, 105 (1957).
10. *А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян*, там же, 17, 101 (1953).
11. *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян*, там же, 17, 166 (1953).
12. *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Э. А. Маркарян*, там же, 25, 277 (1957).
13. *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохилян, Э. А. Маркарян*, там же, 17, 164 (1953).
14. *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохилян, Э. А. Маркарян*, там же, 25, 201 (1957).
15. *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Е. Калайджян, Л. Э. Казарян, Э. А. Маркарян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 175 (1963).
16. *R. Gaertner*, J. Am. Chem. Soc., 73, 4400 (1951).
17. *W. Kirner*, J. Am. Chem. Soc., 50, 1955 (1928).
18. *T. Reichstein, H. Zschokke*, Helv. Chim. Acta, 15, 249 (1932).
19. *E. Scott, J. Johnson*, J. Am. Chem. Soc., 54, 2549 (1932).
20. *G. Barger, R. Robinson, L. Smith*, J. Am. Chem. Soc., 59, 718 (1937).
21. *W. Kirner, G. Richter*, J. Am. Chem. Soc., 51, 3131 (1929).
22. *L. Fieser, M. Gates*, J. Am. Chem. Soc., 62, 2335 (1940).
23. *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Э. А. Маркарян*, Изв. АН АрмССР, 12, 435 (1959).
24. *А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Р. С. Оганесян, А. С. Аджибекян, С. Г. Карагезян, В. Г. Сарафян*, Арм. хим. ж. (в печати).
25. *A. Catbron*, Can. J. Research, 17, 13, 10 (1939).
26. *B. Wojciek, H. Adkins*, J. Am. Chem. Soc., 56, 2424 (1934).