

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ
 ПИРРОЛА К β -АРОИЛАКРИЛОВЫМ КИСЛОТАМ

С. Г. АГБАЛЯН, Г. А. ГАЛОЯН и Г. В. ГРИГОРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 X 1973

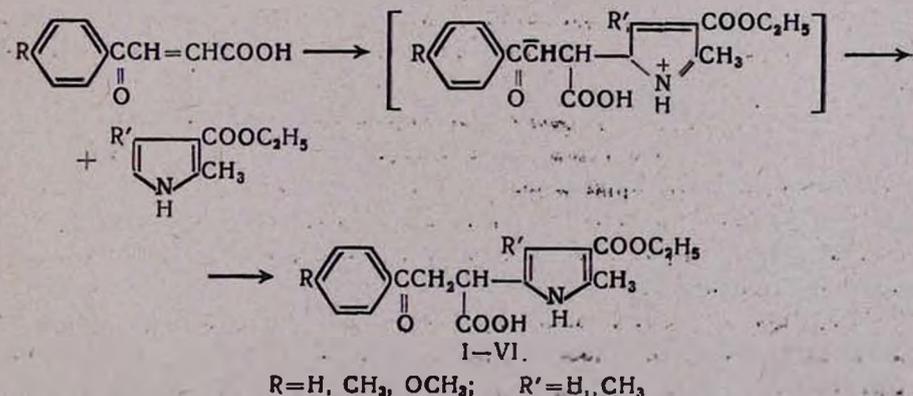
Взаимодействием β -бензоил-, β -толуил- и β -анизонлакриловых кислот с 2-метил-3- и 2,4-диметил-3-карбэтоксипирролами получены соответствующие β -ароил- α -(2-метил-3-карбэтокси-5-пирролил)- и β -ароил- α -(2,4-диметил-3-карбэтокси-5-пирролил)-пропионовые кислоты.

Табл. 2, библи. ссылки 3.

Ранее нами было показано [1], что при взаимодействии β -ароилакриловых кислот с индолом и его производными, не имеющими заместителей в положении 3, образуются соответствующие β -ароил- α -(индолил-3)пропионовые кислоты. Известно также, что β -ароилакриловые кислоты взаимодействуют с пирролом, образуя двухосновные кислоты [2].

С целью получения одноосновных кислот пиррольного ряда нами исследована реакция β -ароилакриловых кислот с ди- и тризамещенными пирролами, имеющими одно свободное α -положение.

Оказалось, что при кипячении β -бензоил-, β -толуил- и β -анизонлакриловых кислот в бензоле в течение 6—10 час. с 2-метил-3-карбэтокси- и 2,4-диметил-3-карбэтоксипирролами образуются кислоты I—VI. Поскольку для ароилакриловых кислот установлено однозначное направление атаки нуклеофильного реагента с образованием карбаниона ацетофенонового типа [3], реакцию можно представить схемой, включающей промежуточное образование диполярного σ -комплекса, стабилизирующегося далее в соответствующую β -ароил- α -замещенную пропионовую кислоту.

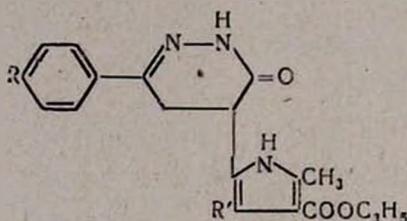


Следует отметить, что реакция производных пиррола с β -ароилакриловыми кислотами идет в отсутствие катализаторов с выходами 50—89%, в то время как с акриловой кислотой, ее эфиром и нитрилом реакция идет удовлетворительно лишь в присутствии BF_3 [4].

Согласно данным ТСХ, образуются индивидуальные продукты.

Кислоты I—VI взаимодействием с 0,5% раствором хлористого водорода были превращены в эфиры (VII—XII). Те же метиловые эфиры были получены при взаимодействии метиловых эфиров β -ароилакриловых кислот с производными пиррола.

Конденсация синтезированных γ -кетокислот с гидразин-гидратом приводит, вероятно, вследствие инертности 3-карбэтоксигруппы к образованию 6-фенил-, 6-*п*-метилфенил- и 6-*п*-метоксифенил-4-замещенных 2,3,4,5-тетрагидропиридазинов-3 (XIII—XVIII).



XIII—XVIII

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10. Использован метод ТСХ на силуфоле (UV 254), система—абс. спирт: сухой ацетон, 9:1.

β -Бензоил- α -(2-метил-3-карбэтоксипирролил-5)пропионовая кислота. Смесь 1,53 г (0,01 моля) 2-метил-3-карбэтоксипиррола [5] и 1,78 г (0,01 моля) β -бензоилакриловой кислоты в 6 мл сухого бензола нагревалась на водяной бане в течение 10 час. Образовавшийся осадок отфильтрован, промыт смесью эфир-бензол (1:1), высушен, перекристаллизован из бензола.

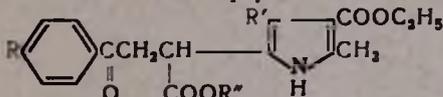
Аналогично получены другие β -ароил- α -замещенные пропионовые кислоты и очищены перекристаллизацией из бензола или спирта (табл. 1). ИК спектры, см^{-1} : C=O 1700—1710 (кисл., сопряж. сложноеэфирн.), 1666—1675 (кетонный).

Метиловые эфиры β -ароил- α -замещенных пропионовых кислот (VII—XII). а) К 0,005 моля соответствующей β -ароил- α -замещенной пропионовой кислоты прибавлено 10 мл 0,5% раствора хлористого водорода в метаноле и смесь оставлена при комнатной температуре на несколько суток. Образовавшийся осадок после испарения метанола перекристаллизован из спирта (табл. 1).

б) К 0,005 моля метилового эфира соответствующей β -ароилакриловой кислоты добавлено 0,005 моля замещенного пиррола [5,6] и 5 мл сухого бензола. Реакционная смесь нагрета на водяной бане 6 час.

Кислоты и эфиры I—XII

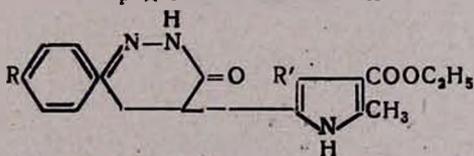
Таблица 1



Соединение	R	R'	R''	Т. пл., °С (растворитель д/крист.)	Найдено, %			Вычислено, %			R _f	Выход, %
					C	H	N	C	H	N		
I	H	H	H	148 (бензол)	65,34	5,72	3,90	65,64	5,77	4,29	0,69	60
II	CH ₃	H	H	159 (эфир—бензол)	66,82	6,05	4,06	66,45	6,16	4,07	0,66	76
III	H	CH ₃	H	175 (бензол)	66,30	6,38	4,00	66,45	6,16	4,07	0,68	50
IV	CH ₃	CH ₃	H	184 (эфир—бензол)	67,14	6,44	3,97	67,21	6,48	3,91	0,69	89
V	CH ₃ O	H	H	157 (бензол)	67,70	8,21	4,12	67,83	8,38	4,16	0,67	72
VI	CH ₃ O	CH ₃	H	180 (бензол)	68,46	8,22	4,00	68,55	8,61	3,96	0,64	70
VII	H	H	CH ₃	103 (спирт)	66,57	6,28	4,48	66,45	6,16	4,07	0,70	63
VIII	CH ₃	H	CH ₃	145 (спирт)	66,84	6,48	4,10	67,21	6,48	3,91	0,75	80
IX	H	CH ₃	CH ₃	122 (спирт)	67,38	6,22	3,68	67,21	6,48	3,91	0,70	70
X	CH ₃	CH ₃	CH ₃	140 (спирт)	67,92	6,75	3,50	67,90	6,78	3,77	0,75	67
XI	CH ₃ O	H	CH ₃	112 (спирт)	64,61	6,18	4,28	64,32	6,21	3,77	0,74	45
XII	CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	100 (спирт)	65,18	7,00	3,50	65,10	6,54	3,61	0,73	50

Пиридазиноны XIII—XVIII

Таблица 2



Соединение	R	R'	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
XIII	H	H	193	66,37	6,10	13,00	66,23	6,18	12,87
XIV	CH ₃	H	198	66,99	6,50	12,00	67,02	6,23	12,38
XV	CH ₃ O	H	186	63,98	5,92	12,00	64,20	5,96	11,81
XVI	H	CH ₃	183	66,77	6,18	11,85	67,02	6,23	12,38
XVII	CH ₃	CH ₃	236	67,91	6,65	12,10	67,96	6,55	11,89
XVIII	CH ₃ O	CH ₃	212	65,20	6,06	11,09	65,02	6,28	11,37

После испарения бензола остаток промыт сухим эфиром, затем перекристаллизован из спирта. ИК спектры, см^{-1} : $\text{C}=\text{O}$ 1665—1670, 1695—1705, 1730—1742.

6-Арил-4-замещенные-2,3,4,5-тетрагидропиридазины-3 (XIII—XVIII). Смесь 0,02 моля соответствующей β -арил- α -замещенной пропионовой кислоты и 2 мл 80% гидразин-гидрата нагревалась на водяной бане 3—4 часа. Образовавшийся осадок перекристаллизован из спирта (табл. 2). ИК спектры, см^{-1} : $\text{C}=\text{O}$ 1675—1700 (широкая полоса).

Բ-ԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻՆ ՊԻՐՐՈՒԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼ
ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ

Ս. Գ. ԱԴԲԱԼԻԱՆ, Գ. Ա. ԳԱԼՈՅԱՆ և Գ. Վ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ

β -Բենզոյլ-, -տոլույլ-, -անիզոյլակրիլաթթուների և 2-մեթիլ-3-կարբեթ-
օքսիպիրրոլի ու 2,4-դիմեթիլ-3-կարբեթօքսիպիրրոլի փոխազդեցություններից համապատասխանաբար ստացված են β -արոյլ - α -(2-մեթիլ-3-կարբեթօք-
սի-5-պիրրոլիլ)- և β -արոյլ - α -(2,4-դիմեթիլ-3-կարբեթօքսի-5-պիրրոլիլ)-
պրոպիոնաթթուներ:

NUCLEOPHILIC ADDITION REACTIONS OF PYRROLE
DERIVATIVES WITH β -AROYLACRILIC ACIDS

S. G. AGHBALIAN, G. A. GALOYAN and G. W. GRIGORIAN

β -Aroyl- α (2-methyl-3-carbethoxy-5-pyrrole)- and β -aroyl- α (2,4-dime-
thyl-3-carbethoxy-5-pyrrole)propionic acids was prepared by interaction of
 β -benzoyl-, β -toluyl- and β -anisoylacrylic acids with 2-methyl-3-carbethoxy
pyrrole and 2,4-dimethylcarbethoxy pyrrole.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалин, Г. В. Григорян, А. А. Джанинян, К. А. Оганесян, ХГС (в печати).
2. E. Buchta, H. Schamberger, Ber., 92, 1363 (1959).
3. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, Усп. хим., 36, 1089 (1967).
4. A. Treibs, K. H. Michl, Ann., 589, 163 (1954).
5. A. Treibs, W. Ort, Ann., 615, 156 (1958).
6. H. Fischer, B. Walach, Ber. 58, 2820 (1925).