

## РЕАКЦИЯ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ФУРАНА К β-АРОИЛАКРИЛОВЫМ КИСЛОТАМ

Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 VI 1980

Взаимодействием β-ароилакриловых кислот с фураном получены β-ароил-α-(2-фурил)пропионовые кислоты.

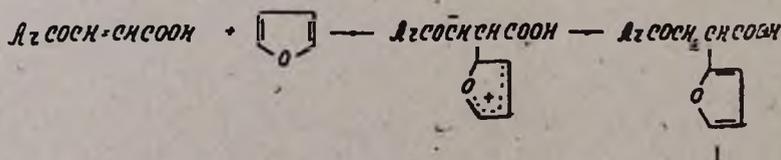
Табл. 2, библиографические ссылки 6.

Ранее было показано, что β-ароилакриловые кислоты алкилируют производные индола и пиррола по β- и α-положениям [1—3].

В настоящем сообщении представлены результаты исследования реакции β-ароилакриловых кислот с другими π-электроноизбыточными гетероциклическими соединениями—фураном и тиофеном.

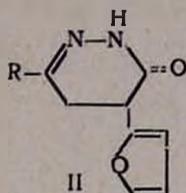
Согласно литературным данным, относительные скорости реакций пиррола, фурана и тиофена с электрофильными реагентами отличаются на порядки [4]. Установлено, что пиррол и его производные легко алкилируются электрофильными олефинами, а алкилфураны—лишь в присутствии кислых катализаторов [5]. Об алкилировании тиофена электрофильными олефинами литературных данных почти не имеется. Известно лишь, что тиофен образует π-комплекс с тетрацианэтиленом [6].

Как и следовало ожидать, фуран и тиофен не реагируют с β-ароилакриловыми кислотами в отсутствие катализаторов. Нашими опытами было показано, что взаимодействие фурана с β-ароилакриловыми кислотами в присутствии серной кислоты приводит к осмолению. При проведении реакции в ледяной уксусной кислоте в присутствии соляной кислоты удалось получить α-(2-фурил)производные β-ароилпропионовых кислот (I). Реакцию можно представить схемой, включающей промежуточное образование цвиттер-иона (δ-комплекс).



Тиофен в этих условиях в реакцию с ароилакриловыми кислотами не вступил.

Конденсацией синтезированных кислот с гидразингидратом получены 6-арил-4-фурил-2,3,4,5-тетрагидропиридазины-3 (II).



В ИК спектрах последних обнаружены полосы поглощения при  $1670\text{ см}^{-1}$ , характерные для карбонила в гетероциклической системе пиридазина.

### Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометре UR-20, масс-спектры—на приборе МХ-1303.

$\alpha$ -(2-Фурил)- $\beta$ -ароилпропионовые кислоты (I). Смесь 0,01 моля соответствующей  $\beta$ -ароилакриловой кислоты, 1,38 г (0,02 моля) фурана и 5 мл уксусной кислоты нагревали на водяной бане в присутствии 2—3 капель соляной кислоты 8 час. Темно-коричневую реакционную массу разбавили 20 мл воды, водный слой декантировали с осадка, снова добавили 20 мл воды, тщательно растерли осадок, отфильтровали, затем растворили его в 1% растворе NaOH, отфильтровали от не растворившихся в щелочи примесей. Действием разбавленной соляной кислоты осадили  $\alpha$ -фурил- $\beta$ -ароилпропионовую кислоту. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1680—1690, 1710—1720 (C=O). Масс-спектр (R=*n*-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): М 258. Найдено: *m/e* 258 (табл. 1).

Таблица I

$\alpha$ -(2-Фурил)- $\beta$ -ароилпропионовые кислоты (I)

| R  | Выход, % | Т. пл., °C | Найдено, % |     | Вычислено, % |     |
|--|----------|------------|------------|-----|--------------|-----|
|  |          |            | C          | H   | C            | H   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                            | 64       | 100—102    | 68,9       | 4,8 | 68,8         | 4,9 |
| <i>n</i> -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 50       | 185—187    | 69,4       | 5,2 | 69,7         | 5,4 |
| <i>n</i> -CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 63       | 105        | 65,8       | 5,2 | 65,7         | 5,1 |
| C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> *                        | 62       | 127—129    | 72,6       | 6,3 | 72,5         | 6,0 |

\* 1,2,3,4-Тетрагидро-6-нафтил.

6-Арил-4-фурил-2,3,4,5-тетрагидропиридазины-3 (II). Смесь 0,002 моля соответствующей кислоты и 1,5 мл 80% гидразингидрата нагревали на водяной бане 4 часа. Образовавшиеся осадки перекристаллизовывали из спирта, либо промывали горячим спиртом (табл. 2).

Таблица 2

6-Арил-4-фурил-2,3,4,5-тетрагидропридазины-3 (II)

| R  | Выход,<br>% | Т. пл.,<br>°C | Найдено,<br>% | Вычислено,<br>% |
|--|-------------|---------------|---------------|-----------------|
|  |             |               | N             | N               |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                            | 90          | 255           | 11,9          | 11,6            |
| <i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 82          | 213           | 11,4          | 11,0            |
| <i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 95          | 202           | 10,6          | 10,4            |
| C <sub>10</sub> H <sub>11</sub>                          | 75          | 212—214       | 9,8           | 9,5             |

ՖՈՒՐԱՆԻ ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼ ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ  
ԱՐԻՈԼԱԿՐԻԼԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Ս. Գ. ԱԳԲԱԼԻԱՆ

*β*-Արոլիակրիլաթթուների և ֆուրանի փոխազդեցությունից ստացված են *β*-արոլի- $\alpha$ -(2-ֆուրիլ)պրոպիոնաթթուները:

THE NUCLEOPHILIC ADDITION REACTION OF FURAN WITH  
AROYLACRYLIC ACIDS

G. V. GRIGORIAN and S. G. AGBALIAN

*β*-Aroyl- $\alpha$ -(2-furyl)propionic acids have been synthesized by the interaction of *β*-aroylacrylic acids with furan.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалин, Г. В. Григорян, А. А. Джанинян, ХГС, 1974, 1079.
2. С. Г. Агбалин, Г. В. Григорян, А. А. Джанинян, К. Г. Оганесян, Арм. хим. ж., 27, 133 (1974).
3. С. Г. Агбалин, Г. А. Галоян, Г. В. Григорян, Арм. хим. ж., 27, 673 (1974).
4. Дж. Марино, ХГС, 1973, 579.
5. М. Т. Ахмедов, Н. С. Садыков, Р. М. Ахмедова, Н. С. Зефиров, ХГС, 1975, 736.
6. В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин, Е. А. Чернышова, В. А. Савушкина, В. З. Анисимова, ДАН СССР, 214, 346 (1974).