

УДК 547.721

АЛІЛАМІДИ 3-(5-АРИЛ-2-ФУРИЛ)ПРОПЕНОВИХ КИСЛОТ

О. Лесюк, В. Карп'як, Р. Литвин

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: vvkaryak@mail.ru

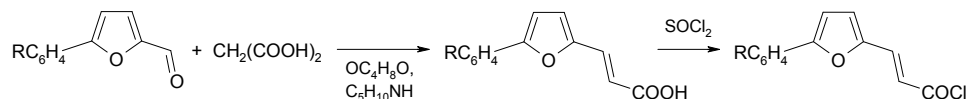
Взаємодією хлорангідридів 3-(5-арил-2-фурил)пропенових кислот з аліламіном отримано низку аліламідів цих кислот. Досліджено реакції внутрішньомолекулярного циклоприєднання одержаних амідів.

Ключові слова: арилфурани, 3-(5-арил-2-фурил)пропенові кислоти, аліламін, внутрішньомолекулярне циклоприєднання.

Відомо, що хлорангідриди 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанопренових кислот є активними ацилювальними агентами для синтезу амідів [1], проте використання хлорангідридів 3-(5-арил-2-фурил)пропенових кислот у цих реакціях майже не відоме.

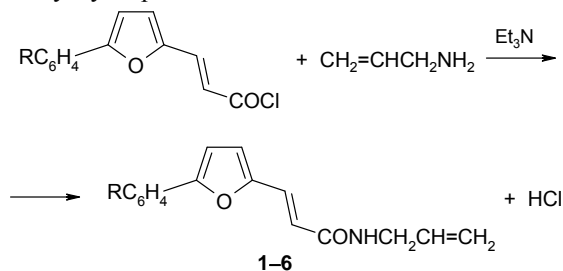
Наша мета – дослідити реакцію ацилювання аліламіну хлорангідридами 3-(5-арил-2-фурил)пропенових кислот та вивчити реакційну здатність одержаних амідів.

Вихідні 3-(5-арил-2-фурил)пропенові кислоти та їхні хлорангідриди одержували за методикою, близькою до методики, наведеної в праці [2] згідно з такою схемою:



R = H, 3-NO₂, 4-Br, 2,5-Cl₂, 4-Cl, 4-Me

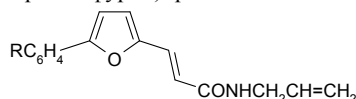
У ході дослідження взаємодії хлорангідридів 3-(5-арил-2-фурил)пропенових кислот з аліламіном ми з'ясували, що вона відбувається в абсолютному діоксані за наявності триетиламіну з утворенням відповідних аліламідів **1–6**:



R = H (1), 3-NO₂ (2), 4-Br (3), 2,5-Cl₂ (4), 4-Cl (5), 4-Me (6)

Індивідуальність сполук **1–6** доводили методом тонкошарової хроматографії на незакріпленому шарі оксиду алюмінію з суміші елюентів бензен–ацетон (10:1). Будову підтверджували елементним аналізом та даними спектрів ЯМР ^1H . Характеристики сполук **1–6** наведено в таблиці.

Виходи, температури плавлення та дані елементного аналізу аліламідів
3-(5-арил-2-фурил)пропенових кислот **1–6**

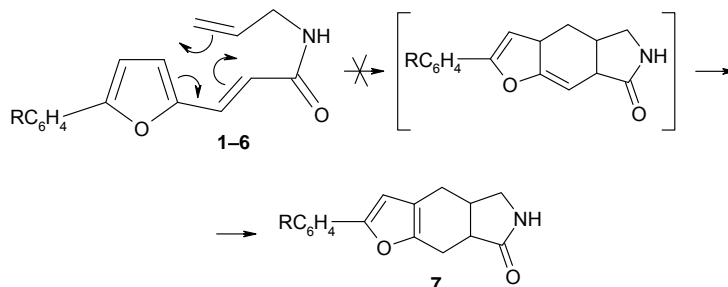


Номер з/п	R	Вихід, %	$T_{\text{пл}}$ °C	Знайдено, % N	Формула	Обчислено, % N
1	H	75	109	5,45	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	5,53
2	3- NO_2	31	152	9,25	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$	9,39
3	4-Br	47	131	4,38	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2$	4,22
4*		52	143	4,22	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}_2$	4,35
5	4-Cl	56	146	4,74	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$	4,87
6	4-Me	42	115	5,14	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2$	5,24

* Замість RC_6H_4 – 2,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

Спектр ЯМР ^1H аліламиду 3-[5-(4-хлорфеніл)-2-фурил]пропенової кислоти (**5**) (δ , м. ч.): 3,83 т (2H, $\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 5,7$ Гц); 5,05–5,22 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,75–5,94 м (1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 6,62 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 15,5$ Гц); 6,89 д (1H, фуран, $J = 3,5$ Гц); 7,13 д (1H, фуран, $J = 3,5$ Гц); 7,27 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 15,5$ Гц); 7,53 д (2H, C_6H_4 , $J = 8,5$ Гц); 7,77 д (2H, C_6H_4 , $J = 8,5$ Гц); 8,32 т (1H, NH, $J = 5,7$ Гц).

Ми досліджували можливість внутрішньомолекулярного циклоприєднання одержаних амідів (**1–6**) і утворення сполук **7**, для чого кип'ятили їх у толуені, етилбензені та діетилбензені протягом 6–8 год.



Експерименти засвідчили, що в толуені, етилбензені та діетилбензені реакція не відбувається, імовірно, через порівняно невисоку температуру кипіння цих розчинників. У літературі [3] описано подібні реакції в даутермі (дифенілоксиді) при 250 °C. Загалом це можна пояснити електроноакцепторністю карбонілу амідної групи в дієновому фрагменті, що значно зменшує активність цього фрагмента в реакції внутрішньомолекулярного циклоприєднання. Таку думку підтверджує те, що тандемна реакція ацилювання / Дільса–Альдера фуриаліамідів малеїновим ангідридом відбувається за значно нижчих температур (~100 °C).

Експериментальна частина. Спектри ЯМР ^1H записували на приладі Varian Mercury з робочою частотою 400 МГц, розчинник – $\text{DMSO}-d_6$. Хімічні зміщення (δ , м.ч.) наведено стосовно сигналу розчинника DMSO (2,5 м. ч.).

Синтез аліламідів 3-(5-арил-2-фурил)пропенових кислот (1–6). У круглодонній колбі зі зворотним холодильником протягом 1,5–2,0 год нагрівали 0,04 моль хлорангідриду 3-(5-арил-2-фурил)пропенової кислоти, 0,04 моль аліламіну та 2 мл триетиламіну в 10 мл діоксану. Після охолодження реакційної суміші утворений осад відфільтровували, промивали водою до нейтральної реакції та перекристалізували з етанолу.

Спроби синтезу 2-арил-4,4*a*,5,6,7*a*,8-гексагідро-4*H*-фуоро[2,3-*f*]ізоіндол-7-онів **7** проводили за такою методикою. Розчин 0,01 моль аліламіду 3-(5-арил-2-фурил)пропенової кислоти (**1–6**) у 4 мл діетилбензену (толуену, етилбензену) кип'ятили протягом 6–8 год. Після охолодження реакційної суміші осад відфільтровували, промивали гексаном і перекристалізували з гексану з додаванням невеликої кількості етанолу. Сполук **7** як до, так і після перекристалізації в реакційній суміші не виявили.

Роботу фінансував Державний фонд фундаментальних досліджень України (проекти №№ Ф40.3/045 та Ф53.3/013).

1. *Гануцак Н.И., Лесюк А.И., Федорович И.С.* и др. Синтез и превращения производных и аналогов α -цианкоричной кислоты // Журн. орган. химии. 2000. Т. 36. № 11. С. 1727–1732.
2. *Лесюк А.И., Дзиковская Л.М., Обушак Н.Д., Гануцак Н.И.* Синтез замещенных фурилакриловых кислот и их хлорангидридов // Вестн. Львов. ун-та. Сер. хим. 1987. Вып. 28. С. 82–86.
3. *Patre R.E., Gawas S., Sen S.* et al. Domino Wittig Diels–Alder reaction: an expeditious entry into the AB ring system of furanosesquiterpenes // Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. P. 3517–3520.

***N*-ALLYL-3-(5-ARYL-2-FURYL)-2-PROPENAMIDES**

O. Lesyuk, V. Karpyak, R. Lytvyn

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vvkarpyak@mail.ru*

By the reaction of 3-(5-aryl-2-furyl)propenoic acids chlorides with allylamine the *N*-allyl-3-(5-aryl-2-furyl)-2-propenamides were formed. The intramolecular cycloaddition reactions of the obtained amides was investigated.

Key words: arylfurans, 3-(5-aryl-2-furyl)propenoic acids, allylamine, intramolecular cycloaddition.

АЛЛИЛАМИДЫ 3-(5-АРИЛ-2-ФУРИЛ)ПРОПЕНОВЫХ КИСЛОТ

А. Лесюк, В. Карп'як, Р. Литвин

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: vvkaryak@mail.ru*

Взаимодействием хлорангидридов 3-(5-арил-2-фурил)пропеновых кислот с аллиламином получено ряд аллиламидов этих кислот. Исследовано реакции внутримолекулярного циклоприсоединения полученных амидов.

Ключевые слова: арилфураны, 3-(5-арил-2-фурил)пропеновые кислоты, аллиламин, внутримолекулярное циклоприсоединение.

Стаття надійшла до редколегії 29.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012