

УДК 547.722+542.955

## ИССЛЕДОВАНИЕ В РЯДУ ФУРАНА

## XXXIX\*. РЕАКЦИЯ ФУРАНА И 2-МЕТИЛФУРАНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, Р. А. Иванова, Г. Ю. Пек

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 19 IX 1964

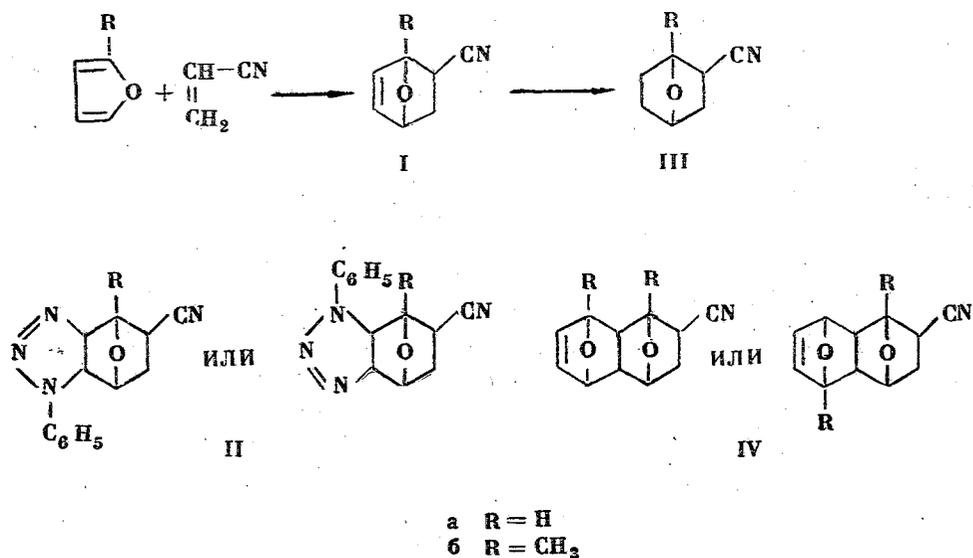
Фуран реагирует с акрилонитрилом по типу диенового синтеза с образованием стереоизомерных нитрилов 3,6-эндоксотетрагидробензойной кислоты, конфигурация которых установлена спектрами ЯМР. Аналогично реагирует с акрилонитрилом 2-метилфуран. Обсуждены некоторые аспекты соотношения реакций диенового синтеза и заместительного присоединения в ряду фурана.

Как отмечалось нами ранее<sup>2,3</sup>, все многообразие типов диенового синтеза в ряду фурана целесообразно разделить по типу электронного характера диенофила, причем диенофилы, имеющие одну электроноакцепторную группу, принципиально могут реагировать как по схеме диенового синтеза, так и по схеме заместительного присоединения. Мы установили также, что реакция фурана, его гомологов и производных с  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельными карбонильными соединениями протекает по типу заместительного присоединения и является общим методом синтеза фурановых альдегидов и кетонов<sup>3-5</sup>. Даже в тех случаях, когда в литературе сообщалось о реакции по типу диенового синтеза между производными фурана и  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельными карбонильными соединениями, в действительности имело место заместительное присоединение<sup>4</sup>. Данные о взаимодействии фурана и его производных с монофункциональными диенофилами, имеющими какую-либо другую электроноакцепторную группу, немногочисленны и некоторые из них были обсуждены ранее<sup>3</sup>. Недавно было показано, что 2-алкилфураны реагируют с нитрозтиленом<sup>6</sup> и акриловой кислотой<sup>7</sup> по схеме заместительного присоединения. Однако, по данным<sup>8</sup>, фуран реагирует с этиловым эфиром акриловой кислоты как диен с образованием аддукта. Далее известно, что 3,4-диметоксифуран реагирует с метилакрилатом и акрилонитрилом, но строение образующихся соединений не было доказано<sup>9</sup>. Описано взаимодействие тетрахлорфурана с разнообразными диенофилами<sup>10</sup>, но в работе отсутствуют кинетические данные, и потому нельзя судить о том, диен или диенофил является донором в этой реакции<sup>11</sup>.

В настоящей работе, продолжая изучение взаимодействия фурановых соединений с монофункциональными диенофилами, мы остановились на реакции фурана и 2-метилфурана с акрилонитрилом, поскольку в литературе имелось сообщение, что фуран с ним не реагирует<sup>12</sup>. Мы нашли, однако, что при длительном кипячении фурана с акрилонитрилом имеет место диеновый синтез, и с выходом около 25% образуется нитрил 3,6-эндоксо- $\Delta^4$ -тетрагидробензойной кислоты (Ia), который при действии фенилазида дает триазиноловое производное IIa. Диеновый синтез в данном случае протекает не стереоспецифично и, как показала

\* Сообщение XXXVIII см<sup>1</sup>.

хроматография в тонком слое, образуется смесь *эндо*- и *экзо*-изомеров **Ia**, из которой стереоизомерные нитрилы были выделены фракционированной перегонкой.



Гидрирование смеси изомерных нитрилов **Ia** привело к смеси соответствующих гидропроизводных **IIIa**, причем разделение *эндо*- и *экзо*-форм **IIIa** также было достигнуто фракционированной перегонкой. Отнесение конфигурации было сделано на основании спектров ЯМР, приведенных на рисунке. В спектрах ЯМР каждой пары стереоизомерных нитрилов **Ia** и **IIIa** видны следующие различия. Так, в одном из изомеров **Ia** пик, принадлежащий мостиковым протонам, расщеплен в триплет (спектр 1), тогда как в другом имеется нерасщепленный сигнал (спектр 2). Далее сигнал от протона, соседнего с нитрильной группой в спектре № 1, расщеплен на большее количество пиков, чем в спектре № 2. Наконец, в спектре № 1 все сигналы несколько сдвинуты в область более слабого поля. Согласно литературным данным, в спектре ЯМР производных 3,6-эндоксоциклогексана сигнал от протонов, находящихся в голове моста, а также от протонов, находящихся при атомах углерода скелета, связанных с функциональными группами, сдвинут в область более слабого поля<sup>13-15</sup>, причем пик от протонов в голове моста в случае 3,6-эндоксоциклогексана не расщеплен. Однако при наличии функциональных групп вследствие спин-спинового взаимодействия *экзо*-протонов с протонами в голове моста происходит расщепление этого сигнала, тогда как константа спин-спинового взаимодействия с ними *эндо*-протонов равна нулю. Отсюда спектр № 1 должен принадлежать *эндо*-форме, а спектр № 2 — *экзо*-форме нитрила **Ia**, поскольку в первом спектре сигналы сдвинуты в область более слабого поля и имеет место расщепление сигнала протонов в голове моста в триплет вследствие взаимодействия с двумя *экзо*-протонами. В правой части спектра № 1 имеются сигналы от протонов группировки NC—CH—CH<sub>2</sub>, причем крайний правый сигнал происходит от *эндо*-протона группы CH<sub>2</sub>, поскольку этот сигнал представляет собой кватрлет, а два других сигнала происходят от *экзо*-протонов и в силу дополнительного взаимодействия с протонами в голове моста являются мультиплетами, причем протон, находящийся в

более слабом поле, находится рядом с нитрильной группой. *Эндо*-протон имеет две константы спин-спинового взаимодействия, равные 3,5 и 11 *гц*, которые можно приписать *эндо-экзо*-взаимодействию и взаимодействию в группе  $\text{CH}_2$ . Интересно, что в спектре 1 сигнал от олефиновых протонов типичен для системы АВ, тогда как в спектре 2 произошло усложнение сигнала этих протонов. Такое явление можно объяснить взаимодействием их с *эндо*-протонами, поскольку они пространственно сближены. Конфигурация изомеров **IIIa** установлена при аналогичном рассмотрении спектров ЯМР, а также корреляцией путем гидрирования *эндо*-изомера **Ia** с образованием *эндо*-**IIIa**.

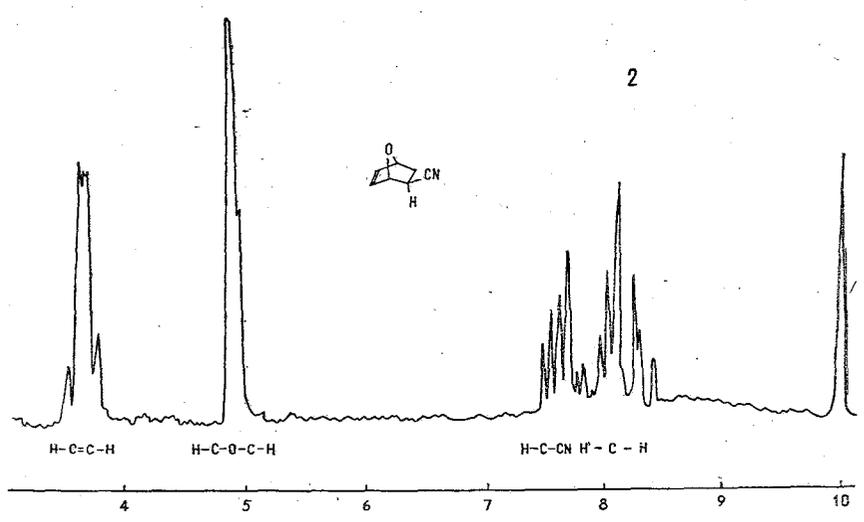
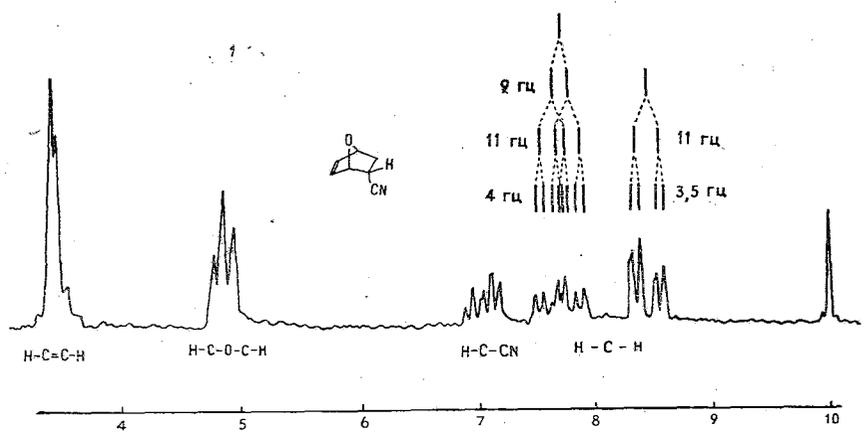
2-Метилфуран при длительном кипячении с акрилонитрилом также образует аддукт, которому на основании полярности реагирующих соединений мы приписываем строение нитрила 6-метил-3,6-эндоксо- $\Delta^4$ -тетрагидробензойной кислоты (**16**). Строение **16** также доказано получением триазинового производного. Наряду с **16** при этой реакции было выделено второе соединение, представляющее собой диаддукт. Известно, что фуран и его производные могут реагировать по типу диенового синтеза с напряженными бициклическими олефинами<sup>3</sup> и потому образование диаддукта не является неожиданным. Наиболее вероятно, что диаддукт является сложной смесью структурных (**IVb**) и пространственных изомеров.

Таким образом, соотношение реакций диенового синтеза и заместительного присоединения в ряду фурана зависит от функциональной группы диенофила, имеющего лишь одну функциональную группу. Из имеющихся в настоящее время литературных и наших данных следует, что  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельные альдегиды, кетоны, кислоты и нитросоединения реагируют с соединениями ряда фурана по схеме заместительного присоединения, тогда как  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельные нитрилы и эфиры — по схеме диенового синтеза.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Нитрил 3,6-эндоксо- $\Delta^4$ -тетрагидробензойной кислоты (Ia).** 27 г фурана, 20 г акрилонитрила и 0,1 г гидрохинона кипятят 1 месяц, после чего отгоняют в вакууме неизмененные фуран и акрилонитрил и остаток фракционируют (перегонка протекает с частичным ретродиеновым распадом): после первой перегонки получено 12—15 г фракции смеси изомерных нитрилов с т. кип. 70—120° (2 мм); вторая перегонка дает 11—14 г с т. кип. 80—100° (2 мм). Найдено: С 69,62; 69,60; Н 6,00; 5,94%.  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$ . Вычисленно: С 69,40; Н 5,82%. При хроматографии смеси в тонком слое на окиси алюминия в бензоле проявляются два пятна с  $R_f$  0,55 и 0,36.

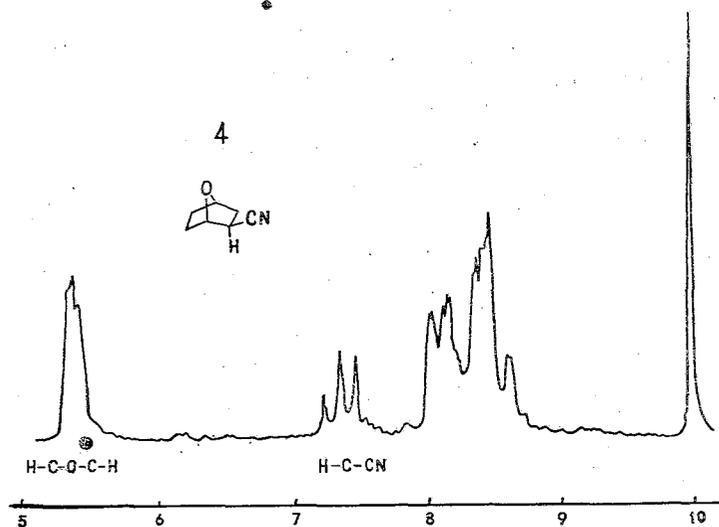
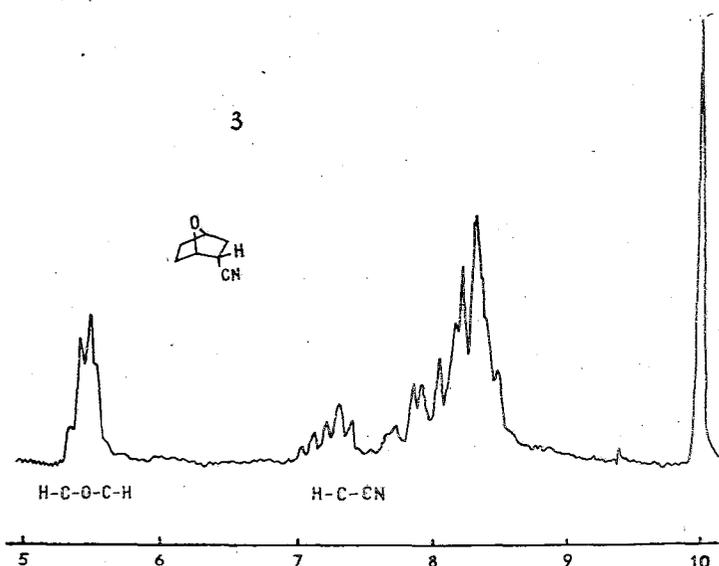
**Триазиновое производное IIa.** Смешивают эквивалентные количества **Ia** и фенилазида и после стояния в течение суток количественно получают **IIa** в виде белых кристаллов с т. пл. 213—214° (из метанола). Найдено: С 64,91; 65,14; Н 5,30; 5,46%.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено: С 64,93; Н 5,03%. 12 г смеси изомерных **Ia** перегоняют, собирая две фракции: 81—84° при 2 мм (8 г) и 89—93° при 3 мм (4,5 г). Первая фракция перегонялась еще раз, после чего был получен *эндо*-нитрил с т. пл. 32—33° (из четыреххлористого углерода); спектр ЯМР № 1. Из второй фракции после дополнительной перегонки был получен *экзо*-нитрил: т. кип. 92° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,4875;  $d_4^{20}$  1,1390  $MR_D$  30,56.  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$ . Вычислено:  $MR_D$  31,12; спектр ЯМР № 2.



Спектры ЯМР нитрилов 3,6-эндоксо- $\Delta^4$ -тетрагидро- и -гексагидробензойных кислот.

**Нитрил 3,6-эндоксогексагидробензойной кислоты (IIIa).** 10 г смеси изомерных нитрилов Ia в 50 мл ацетона гидрируют в присутствии палладия на сульфате бария при обычных условиях. Получено 9,9 г IIIa с т. кип. 70—85° (3 мм),  $n_D^{20}$  1,4751;  $d_4^{20}$  1,1020;  $MR_D$  31,54.  $C_7H_9NO$ . Вычислено:  $MR_D$  31,58. Найдено: С 67,83; 67,64; Н 7,19; 7,37%.  $C_7H_9NO$ . Вычислено: С 68,26; 7,28. В результате фракционированной перегонки выделено: 2,75 г с т. кип. 70° (3 мм), 1,8 г с т. кип. 71—76° (3 мм) и 5,25 г с т. кип. 77—85°. Дополнительной перегонкой из первой фракции получен *эндо*-нитрил IIIa с т. кип. 70° (3 мм);  $n_D^{20}$  1,4771; спектр ЯМР № 3; перегонкой третьей фракции получен *экзо*-нитрил IIIa с т. кип. 83° (3 мм),  $n_D^{20}$  1,4771; спектр ЯМР № 4. При гидрировании в вышеуказанных условиях *эндо*-нитрил Ia дает *эндо*-нитрил IIIa.

**Нитрил 6-метил-3,6-эндоксотетрагидробензойной кислоты.** 31,5 г



2-метилфурана и 24 г акрилонитрила с 0,1 г гидрохинона кипятят 1 месяц, после чего отгоняют в вакууме неизмененные исходные вещества, а остаток (10 г) фракционируют в вакууме. Получено 3,6 г фракции с т. кип. 72—79° (3 мм), представляющей собою нитрил **16**:  $n_D^{20}$  1,4730;  $d_4^{20}$  1,1057;  $MR_D$  35,85.  $C_6H_9NO$ . Вычислено:  $MR_D$  35,72. Найдено: С 71,19; 71,02; Н 6,96; 7,07%.  $C_8H_9NO$ . Вычислено: С 71,08; Н 6,71%.

Из **16** при действии фенилазида получено триазолиновое производное **16** с т. пл. 146—147° (из метанола). Найдено: С 65,71; 65,61; Н 5,75; 5,79; N 22,27; 22,45.  $C_{14}H_{14}ON_4$ . Вычислено: С 66,12; Н 5,55; N 22,03.

Фракция с т. кип. 150—155° (3 мм) в виде очень вязкого масла представляет собой диаддукт **IV**. Найдено: С 71,89; 72,10; Н 6,89; 6,98%.  $C_{13}H_{15}NO_2$ . Вычислено: С 71,86; Н 6,96%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Юрьев, К. Ю. Новицкий, Л. В. Братцева, *ЖОрХ*, 1965, 1, 1298.
2. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефи́ров, М. Х. Миначева, *ЖОХ*, 1960, 30, 3214.
3. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефи́ров, А. А. Штейнман, *ЖОХ*, 1963, 33, 1150.
4. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефи́ров, А. А. Штейнман, В. И. Рыбодов, *ЖОХ*, 1960, 30, 3755.
5. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефи́ров, В. М. Гуревич, *ЖОХ*, 1961, 31, 3531.
6. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефи́ров, Р. А. Иванова, *ЖОХ*, 1963, 33, 3512.
7. В. Г. Глуховцев, С. В. Захарова, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1964, 945.
8. M. Kunstmann, D. Tarbell, R. Antrey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 4115.
9. C. Eugster, K. Allen, R. Rosenkranz, *Chimia*, 1962, 15, 516.
10. H. Krzikalla, H. Linge, *Ber.*, 1963, 96, 1751.
11. J. Saner, H. Wiest, *Angew. Chem.*, 1962, 74, 353.
12. M. Cava, C. Wilson, C. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 2303.
13. F. Martin, P. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 2533.
14. O. Gagnaire, E. Payo-Subika, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, 2627.
15. F. Anet, *Tetrah. Let.*, 1962, 25, 1219.

## INVESTIGATION IN THE FURAN SERIES

## XXXIX. REACTION OF FURAN AND 2-METHYLFURAN WITH ACRYLNITRILE

Yu. K. Yuryev, N. S. Zefirov, R. A. Ivanova, G. Yu. Peck

M. V. Lomonosov State University, Moscow

*Received September 19, 1964.*

Furan reacts with acrylnitrile and the reaction proceeds as diene synthesis with formation of stereoisomeric nitriles of 3,6-endoxotetrahydrobenzoic acid. The configurations were established by PMR-spectra. 2-Methylfuran reacts in a similar way. Some aspects of correlation of diene synthesis and substitutive addition in the furan series are discussed.