

П. А. Павлов

МЕТОД СИНТЕЗА 2-(2-ФУРИЛ)АКРИЛОНИТРИЛОВ

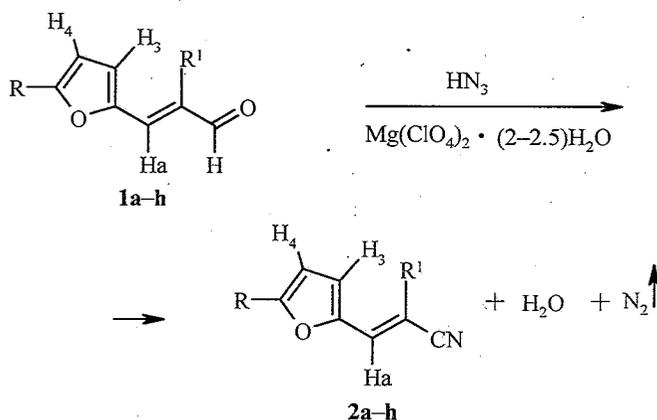
На основе реакции Шмидта разработан новый способ получения 2-(2-фурил)акрилонитрилов.

Ключевые слова: азотистоводородная кислота, перхлорат магния, перхлорат 1,4-диоксания, фурановый альдегид, 2-(2-фурил)акрилонитрил, хлорная кислота.

Разработанная нами ранее методика одностадийного синтеза 5-замещенных 2-цианофуранов из фурфуролов по реакции Шмидта, предусматривающая использование каталитической системы 72% хлорная кислота – безводный перхлорат магния [1, 2], оказалась непригодной для синтеза фурилакрилонитрилов из фурилакролеинов **1a–h** из-за осмоления реакционной смеси.

При изучении перспектив применения хлорной кислоты в органическом синтезе [3] показана ее способность образовывать с 1,4-диоксаном устойчивый комплекс – перхлорат 1,4-диоксания, представляющий собой бесцветные гигроскопичные кристаллы состава 1,4-диоксан·НСlO₄ с т. пл. 80 °С и обладающий высокой растворимостью в большинстве растворителей. В обзоре [4] отмечается, что катион 1,4-диоксания обладает меньшей электрофильностью, чем гидратированный протон хлорной кислоты. Учитывая это, в качестве катализатора в реакции фурилакролеинов с азотистоводородной кислотой была использована каталитическая система перхлорат 1,4-диоксания–безводный перхлорат магния, что позволило получить целевые продукты **2a–h** с выходом 75–95% [5, 6].

Однако оказалось, что разработанный нами одностадийный способ получения 2-(2-фурил)акрилонитрилов, предусматривающий использование бензольных растворов азотистоводородной кислоты, безводного перхлората магния и перхлората 1,4-диоксания [5, 6], можно значительно упростить, отказавшись от труднодоступного безводного перхлората магния [7] и требующего предварительного приготовления перхлората 1,4-диоксания, увеличить на 7–10% выходы целевых продуктов **2a–h**, повысить управляемость реакции (обеспечив равномерность выделения газообразного азота), заменить бензол на индифферентный к азотистоводородной кислоте хлороформ и использовать в качестве катализатора легкодоступный промышленный препарат ангидрон – гидратированный перхлорат магния состава Mg(ClO₄)₂·(2–2.5)H₂O, обладающий не только высокой дегидратирующей способностью, но и свойствами, присущими "мягким" кислотам Льюиса [3, 4, 7].



a R, R¹ = H, H; b H, CH₃; c CH₃, H; d CH₃, CH₃; e C₆H₅, H;
 f C₆H₅, CH₃; g 2,4,6-Cl₃C₆H₂, H; h NO₂, H

Физико-химические и спектральные характеристики соединений **2a-h** приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Характеристики фурилакрилонитрилов **2a-h**

Со-единение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. кип., °С (мм рт. ст.) Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход, %
		С	Н	Н				
2a	C ₇ H ₅ NO	<u>71.29</u>	<u>4.14</u>	<u>11.73</u>	34	—	—	84
		70.58	4.20	11.76				
2b	C ₈ H ₇ NO	<u>71.15</u>	<u>5.48</u>	<u>10.70</u>	95 (5)	1.1898	1.6036	92
		72,18	5.26	10.52				
2c	C ₈ H ₇ NO	<u>72.16</u>	<u>5.64</u>	<u>10.73</u>	94 (5)	1.1732	1.5665	92
		72.18	5.26	10.52				
2d	C ₉ H ₉ NO	<u>73.98</u>	<u>6.36</u>	<u>9.60</u>	112 (5)	1.1611	1.5710	82
		73.46	6.12	9.52				
2e	C ₁₃ H ₉ NO	<u>80.36</u>	<u>4.80</u>	<u>7.71</u>	71	—	—	95
		80.00	4.61	7.71				
2f	C ₁₄ H ₁₁ NO	<u>81.00</u>	<u>5.38</u>	<u>6.71</u>	138	—	—	92
		80.38	5.26	6.69				
2g	C ₁₃ H ₆ Cl ₃ NO	<u>51.69</u>	<u>1.90</u>	<u>4.67</u>	180	—	—	93
		52,00	2.00	4.66				
2h	C ₇ H ₄ N ₂ O ₃	<u>51.19</u>	<u>2.40</u>	<u>16.54</u>	112	—	—	95
		51.21	2.43	16.56				

Спектральные характеристики фурилакрилонитрилов 2a–h

Соединение	УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ)	ИК спектр, cm^{-1}		Спектр ЯМР ^1H							
				δ , м. д.					КССВ, Гц		другие КССВ, Гц
		ν_{CN}	$\nu_{\text{C=C}}$	H-3	H-4	H _R	H _a	H _{R'}	J_{34}	$J_{aR'}$	
2a	300 (4.32)	2220	1620, 968	6.53 (д)	6.38 (кв)	7.40 (д)	7.01 (д)	5.60 (д)	3.6	17.0	$J_{\text{H4R}} = 1.8$ $J_{\text{H4Ha}} = 1.0$
2b	303 (4.43)	2220	1620, 971	6.70 (д)	6.43 (д. д)	7.45 (д)	6.47 (д)	2.01 (с)	3.6	2.0	$J_{\text{H4R}} = 1.9$ $J_{\text{H4Ha}} = 1.0$
2c	312 (4.40)	2210	1625, 969	6.40 (д)	6.00 (д. д)	2.28 (д)	6.90 (д)	5.45 (д)	3.6	17.0	$J_{\text{H4Ha}} = 1.0$
2d	305 (4.48)	2200	1620, 968	6.35 (д)	6.00 (д. д)	2.27 (с)	6.61 (д. д)	2.01 (с)	3.6	1.8	$J_{\text{H4Ha}} = 1.0$
2e	237 (4.50) 353 (4.74)	2220	1620, 970	7.16 (д)	7.55 (д)	6.58–7.61 (м)	6.98 (д)	5.68 (д)	4.0	16.5	$J_{\text{H4Ha}} = 0.9$
2f	230 (4.46) 351 (4.80)	2200	1610, 967	6.81 (д)	7.36 (д)	6.96–7.71 (м)	7.33 (д)	2.28 (с)	4.0	1.4	$J_{\text{H4Ha}} = 1.0$
2g	209 (4.31) 318 (4.41)	2220	1620, 969	6.68 (д)	6.62 (д)	7.30 (с)	7.06 (с)	5.72 (д)	2.0	17.0	$J_{\text{H4Ha}} = 1.0$
2h	344 (4.34)	2227	1620, 970	6.72 (д)	7.25 (д)	–	7.07 (д)	6.02 (д)	4.0	16.0	$J_{\text{H4Ha}} = 0.9$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Tesla BS-467 (60 МГц) в CCl_4 , 25 °С, внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры записаны на спектрофотометре UR-20 в тонкой пленке (соединения 2b–c) и в вазелиновом масле (соединения 2a,d–h). Электронные спектры записаны на приборе Spesord UV-vis в этаноле. Растворы HN_3 в CHCl_3 приготовлены по методу [8]. Ангидрон квалификации "ч" произведен п/о "Алтайхимпром".

(E)-2-(2-Фурил)-1-этиллицианид (2a), (E)-1-метил-2-(2-фурил)-1-этиллицианид (2b), (E)-2-(5-метил-2-фурил)-1-этиллицианид (2c), (E)-2-1-метил-2-фурил)-1-этиллицианид (2d), (E)-2-(5-фенил-2-фурил)-1-этиллицианид (2e), (E)-1-метил-2-(5-фенил-2-фурил)-1-этиллицианид (2f), (E)-2-[5-(2,4,6-трихлорфенил)-2-фурил]-1-этиллицианид (2g), (E)-2-(5-нитро-2-фурил)-1-этиллицианид (2h) (общая методика).

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, вводят 0.1 моль исходного фурилакролеина, 0.11 моль раствора HN_3 в CHCl_3 и 25.0 г (0.1 моль) ангидрона. Газообразный азот начинает выделяться через 5–10 мин. Реакционную массу выдерживают 40 мин при 30 °С, затем 30 мин при 45–50 °С, после чего раствор при перемешивании кипятят 1 ч. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, добавляют воду, отделяют органический слой, промывают его дважды водой, сушат безводным Na_2SO_4 , упаривают при пониженном давлении, а остаток перегоняют в вакууме. Соединения 2e–h перекристаллизовывают из этанола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. П. А. Павлов, В. Г. Кульневич, А. с. СССР 1130566; *Б. И.*, № 47, 81 (1984).
2. П. А. Павлов, В. Г. Кульневич, *ХТС*, 181 (1986).
3. Г. И. Дорофеев, Ю. А. Жданов, в кн. *Хлорная кислота и ее соединения в органическом синтезе*, Изд-во Ростов. ун-та, Ростов, 1965, 148.
4. В. Я. Росоловский, в кн. *Химия безводной хлорной кислоты*, Наука, Москва, 1966, 140.
5. П. А. Павлов, В. Г. Кульневич, Г. Д. Крапивин, А. с. СССР 1199754; *Б. И.*, № 47, 111 (1985).
6. В. Г. Кульневич, П. А. Павлов, Г. Д. Крапивин, *ХТС*, 1169 (1986).
7. *Химическая энциклопедия*, под ред. И. Л. Кнунянца, Советская энциклопедия, Москва, 2, 1990, 628.
8. Г. В. Вольф, в кн. *Органические реакции*, ИЛ, Москва, 1951, сб. 3, 293.

Кубанский государственный университет,
Краснодар 350040, Россия
e-mail: NMR_ESR@chem.kubsu.ru

Поступило в редакцию 26.11.99