

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
ԵՆԻՐԲ ՕՐԳԱՆԿԱԿԱՆ ԲԻՍԻՒՅԻ ԲՆԱՏԻՏՈՒՏ

АКАДЕМИЯ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ТОНКОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ՆԵՏԵՐՈՅԻԿԱԿ  
ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ՄԻՆՔԵԶՆԵՐ

տրււչ  
I

ԳԼԱՎՆԱԿՈՒ ԿՆՏԱԳԻՐ  
Վ.Լ.ՄՆՁՈՅԱՆ

СИНТЕЗЫ  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

ВЫПУСК  
I

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР  
А.А.МНДЖОЯН

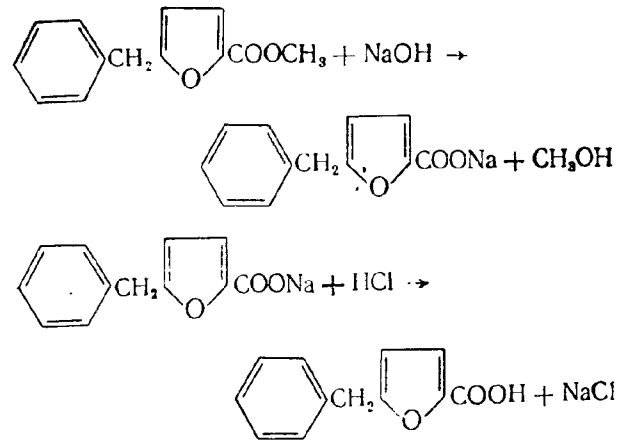
ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԱ ՀՐԱՏԱՐԱԿԶՈՒԹՅՈՒՆ  
ԵՐԵՎԱՆ 1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АН АРМЯНСКОЙ ССР  
ЕРЕВАН 1956

## СОДЕРЖАНИЕ

5-Бензилфуран-2-карбоновая кислота	11
3-(5'-Бензилфурил-2')-5-меркаптотриазол-1,2,4	13
5-Бромфуран-2-карбоновая кислота	15
Диацетат фурфуrolа	18
5-Диэтиламинометилфурил-2-карбинол	20
Метилловый эфир 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты	22
Метилловый эфир 5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты	24
Метилловый эфир 5-бутилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты	26
Метилловый эфир 5-диэтиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты	28
Метилловый эфир 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты	30
Метилловый эфир 5-пропоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты	32
Метилловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты	34
Метилловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты	36
2-Метилфуран	39
5-Метилфуран-2-карбоновая кислота	42
Пропилфурилкарбинол	44
5-Пропоксиметилфуран-2-карбоновая кислота	46
Фенилфурилкарбинол	48
Фуран	50
Фуран-2-карбоновая кислота и фурфуриловый спирт	54
3-(2'-Фурил)-5-меркаптотриазол-1,2,4	59
Фуроил-2-тиосемикарбазид	60
Фурфуrol	62
Хлорангидрид 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты	66
Хлорангидрид 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты	67
Хлорангидрид фуран-2-карбоновой кислоты	68
Хлористый фурфурил	70
2-Хлорэтиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты	74
2-Хлорэтиловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты	75
Этиловый эфир фуроил-2-уксусной кислоты	77

### 5-БЕНЗИЛФУРАН-2-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА



Предложили: А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян.  
Проверили: Г. Т. Татевосян, Н. М. Диванян.

### Получение

В круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 21,6 г (0,1 моля) метилового эфира 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 150—155°/1 мм (см. стр. 22) и 50 мл 10%-ного раствора едкого натра.

Перемешиваемую смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 3—4 часов; за это время маслянистый слой эфира полностью исчезает. Охлажденный до комнатной температуры щелочной раствор промывают небольшим количеством эфира, после чего подкисляют разбавленной соляной кислотой до кислой реакции на конго. 5-Бензилфуран-2-карбоновая кислота выделяется в виде масла, которое вскоре затвердевает. Сырой продукт отсасывают, для очистки растворяют в насыщенном растворе углекислого натрия, кипятят 20 минут с 5 г животного угля, из отфильтрованного раствора осаждают разбавленной соляной кислотой, снова отсасывают, промывают на фильтре небольшим количеством воды и сушат на воздухе; т. пл. 104—105° (примечание).

Выход 17—18 г или 84,1—89,1% теоретического количества.

5-Бензилфуран-2-карбоновая кислота,  $C_{12}H_{10}O_3$ , мол. вес 202,21,—бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в обычных органических растворителях и нерастворимое в воде.

### Примечания

Строение полученной описанным выше способом 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты было подтверждено ее термическим декарбоксилированием; продукт декарбоксилирования был идентичен описанному ранее 2-бензилфурану<sup>1</sup>.

### Другие способы получения

5-Бензилфуран-2-карбоновая кислота была получена только описанным выше способом—омылением ее метилового эфира, синтезированного конденсацией бензола с эфиром-5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты<sup>2</sup> (см. стр. 22).

Фентон и Робинзон<sup>3</sup> описали вещество, принятое ими за 5-бензилфуран-2-карбоновую кислоту; вещество было полу-

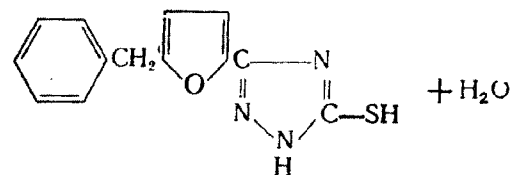
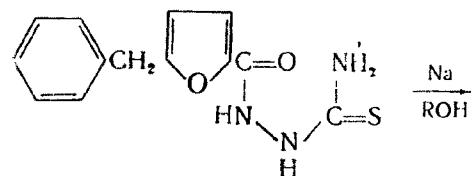
чено с незначительным выходом конденсацией 5-хлорметилфурурола с бензолом и последующим окислением образовавшегося альдегида. Однако вещество Фентона и Робинсона по своим физическим свойствам (т. пл. 167—169°) было отлично от описанного выше препарата и, следовательно, не являлось 5-бензилфуран-2-карбоновой кислотой.

<sup>1</sup> R. Paul, С. г. **200**, 1481 (1935).

<sup>2</sup> А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, ДАН Арм. ССР **17**, 161 (1953).

<sup>3</sup> H. J. H. Fenton, F. Robinson, J. Chem. Soc. **95**, 1335 (1909).

### 3-(5'-БЕНЗИЛФУРИЛ-2')-5-МЕРКАПТОТРИАЗОЛ-1, 2, 4



Предложили: А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян.  
Проверили: Н. А. Бабинян, А. А. Дохикян.

### Получение

В автоклав емкостью 0,5 литра помещают 27,5 г (0,1 моля) 5-бензилфуран-2-тиосемикарбазида с т. пл. 190°,

раствор метилата натрия, приготовленный из 2,6 г (0,11 г-ат) натрия и 40 мл метилового спирта, и 100 мл абсолютного этилового спирта (примечание 1).

Реакционную смесь нагревают при 145—150° в течение трех часов, после чего содержимое автоклава переносят в стакан, фильтруют и от фильтрата досуха отгоняют спирт при уменьшенном давлении (водоструйный насос). Остаток растворяют в 100 мл воды и при помешивании приливают разбавленной соляной кислоты до кислой реакции на конго. Выпавший в осадок 3-(5'-бензилфурил-2')-5-меркаптотриазол-1,2,4 отсасывают и дважды промывают на фильтре 25—30 мл холодной воды. Высушенный на воздухе сырой продукт плавится при 232°. Для очистки его растворяют при нагревании в 200 мл насыщенного раствора углекислого натрия, кипятят в течение 5—10 минут с 3 г животного угля и фильтруют. По охлаждении к фильтрату при помешивании приливают разбавленной соляной кислоты до кислой реакции на конго. Выпавший осадок отсасывают, дважды промывают 25—30 мл холодной воды и сушат на воздухе; г. пл. 240° (примечание 2).

Выход 21,5—22,5 г или 83,6—87,6% теоретического количества.

3-(5'-Бензилфурил-2')-5-меркаптотриазол-1,2,4, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>S, мол. вес 257,32, представляет собой бесцветные кристаллы, нерастворимые в воде, бензоле, эфире и растворяющиеся в щелочах и, в меньшей степени, в спирте и ацетоне.

### П р и м е ч а н и я

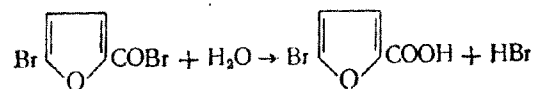
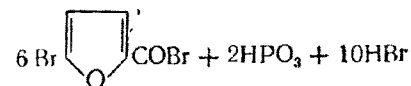
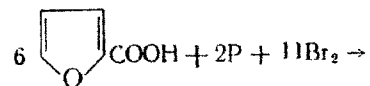
1. Вместо этилового спирта можно применять такое же количество сухого метилового спирта.
2. Сырой продукт может быть очищен перекристаллизацией из смеси спирта с ацетоном, что, однако, связано с большими потерями вещества. Очистка, описанная в тексте, дает продукт такой же чистоты.

### Другие способы получения

3-(5'-Бензилфурил-2')-5-меркаптотриазол-1,2,4 был получен только описанным выше способом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, ДАН Арм. ССР 17, 162 (1953).

### 5-БРОМФУРАН-2-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА



Предложили: А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян.  
Проверили: М. Г. Григорян, Ю. О. Мартиросян.

### П о л у ч е н и е

Реакцию проводят в двухлитровой круглодонной колбе, снабженной мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и капельной воронкой. Для поглощения выделяющегося при реакции бромистого водорода верхний конец холодильника соединен со склянкой Тищенко, содержащей раствор щелочи. В колбу помещают 112 г (1 моль)

фуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 128—132° (см. стр. 54), 10 г сухого красного фосфора и 800 мл хлороформа.

Смесь нагревают на водяной бане до кипения и при перемешивании в течение 5—6 часов по каплям прибавляют 320 г (2 моля) брома. По окончании прибавления брома смесь кипятят до полного прекращения выделения бромистого водорода и, заменив обратный холодильник нисходящим, при перемешивании отгоняют растворитель.

К остатку приливают 500 мл воды и кипятят на песочной бане 3—4 часа. По охлаждении до комнатной температуры приливают 20%-ный раствор аммиака до сильно щелочной реакции, прибавляют 90 г хлористого бария (замечание 1), 10 г животного угля и снова кипятят 30—40 минут. Горячий раствор фильтруют, охлаждают до комнатной температуры и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго; выпадают почти бесцветные чешуйчатые кристаллы 5-бромфуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 182—183° (замечание 2).

Выход 120,5—121,3 г или 63,1—63,5% теоретического количества.

5-Бромфуран-2-карбоновая кислота,  $C_5H_3O_3Br$ , мол. вес 190,99, —бесцветные листочки, нерастворимые в холодной воде и лигроине. Хорошо растворяются в спирте, эфире и горячей воде, хуже — в бензоле и хлороформе.

### Примечания

1. Хлористый барий прибавляется для удаления побочного продукта реакции — дибромфуранкарбоновой кислоты, образующейся в небольших количествах и выделяющейся в виде малорастворимой бариевой соли.

2. 5-Бромфуранкарбоновая кислота получается в чистом виде; дальнейшая перекристаллизация не отражается на температуре плавления вещества.

### Другие способы получения

5-Бромфуран-2-карбоновая кислота была получена бромированием этилового эфира пироглишевой кислоты в уксуснокислом растворе с последующим омылением образовавшегося продукта спиртовой щелочью<sup>1</sup>, а также окислением 5-бромфурфуурола, в свою очередь, полученного бромированием диацетата диоксиметилфурана<sup>2</sup>. Более простым и удобным путем является непосредственное бромирование пироглишевой кислоты в отсутствие<sup>3</sup> или присутствии растворителя, в качестве которого применялись уксусная кислота<sup>4</sup>, диэтиловый эфир<sup>5</sup>, а также хлороформ и четыреххлористый углерод<sup>6</sup>. Бромирование происходит легче, в более мягких условиях и с лучшими выходами в присутствии красного фосфора<sup>7</sup>, т. е. в условиях реакции Зелинского-Фольгардта.

Лучшие выходы достигаются при использовании приведенной выше прописи<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> R. Schiff, G. Tassinari, Ber. 11, 842, 1840 (1878); Gazz. Chim. Ital. 8, 297 (1878); C. 1879, 175; Canzoneri, Oliveri, Gazz. Chim. Ital. 14, 174. (1884); C. 1885, 922.

<sup>2</sup> H. Gilman, G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc. 52, 1170 (1930).

<sup>3</sup> H. B. Hill, C. R. Sanger, A. 232, 46 (1886); L. Ch. Raiford, W. G. Huey, J. Org. Chem. 6, 858 (1941).

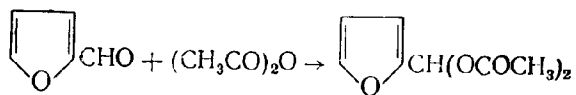
<sup>4</sup> O. Moldenhauer, G. Trautmann, W. Irion, R. Pflüger, H. Döser, D. Mastaglio, H. Marwitz, R. Schulte, A. 580, 169 (1953).

<sup>5</sup> Y. Obata, Bull. Agr. Chem. Soc. Japan 16, 38 (1940); C. A. 34, 5841 (1940).

<sup>6</sup> R. M. Whittaker, Rec. trav. chim. 52, 352 (1933).

<sup>7</sup> А. Л. Миджоян, ЖОХ 16, 751 (1946).

## ДИАЦЕТАТ ФУРФУРОЛА



Проверили: В. Г. Африкян, А. А. Дохнян.

### Получение

В колбе Клайзена емкостью 300 мл, с ёлочным дефлегматором высотой 10 см, смешивают, взбалтывая вручную, 102 г (1 моль) уксусного ангидрида и 0,1 мл (примечание 1) концентрированной серной кислоты. Продолжая взбалтывание, колбу охлаждают в ледяной бане до 10°, а затем в течение 10 минут прибавляют 96 г (1 моль) свежеперегнанного фурфурола с т. кип. 157—163°. Температуру поддерживают при 10—20°. Когда прибавление закончено и содержимое колбы хорошо перемешано, охлаждающую баню удаляют и смеси дают нагреться самопроизвольно за счет теплоты реакции; примерно через 5 минут температура обычно поднимается до 35°. После понижения температуры до комнатной (20—30 минут) прибавляют 0,4 г (примечание 1) безводного уксуснокислого натрия и смесь перегоняют в вакууме при нагревании на масляной бане. Сначала, при 50—140°/20 мм собирают первую фракцию (50—70 г), которая состоит главным образом из смеси уксусного ангидрида, фурфурола и диацетата фурфурола (примечание 2). Основной продукт переходит при 140—142°/20 мм; количество его составляет 129—139 г или 65—70% теоретического. Перегнанное вещество полностью кристаллизуется; т. пл. 52—53° (примечание 3).

Диацетат фурфурола,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ , мол. вес 198,08, —бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в эфире и воде.

## Примечания

1. Весьма важно, чтобы количества катализатора — серной кислоты и прибавляемого позже уксуснокислого натрия были тщательно отмерены.

2. При повторной перегонке этой фракции можно выделить дополнительное количество диацетата фурфурола и тем самым повысить его выход на 5—10%. Можно использовать эту фракцию, при условии ее сохранения не более пяти дней, в качестве исходного сырья для последующих опытов, как эквимолекулярную смесь уксусного ангидрида и фурфурола.

3. Рекомендуется начинать отбирать основную фракцию только после того, как небольшая проба дистиллата, взятая отдельно, при охлаждении превратится в кристаллическую массу. Продукт, собранный таким образом, при хранении постепенно темнеет, после же повторной перегонки можно получить препарат, остающийся бесцветным в течение нескольких месяцев.

### Другие способы получения

Диацетат фурфурола получается из фурфурола и уксусного ангидрида в присутствии серной кислоты<sup>1</sup>, хлористого цинка<sup>2</sup>, хлористого олова<sup>3</sup>, уксусной кислоты<sup>4</sup> и других катализаторов<sup>5</sup>.

Приведенная выше пропись предложена Р. Т. Берном<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> J. J. Blanksma, Chem. Weckblad **6**, 717 (1909); C. 1909, II, 1220.

<sup>2</sup> H. D. Law, Chem. Zeitung **32**, 366 (1903).

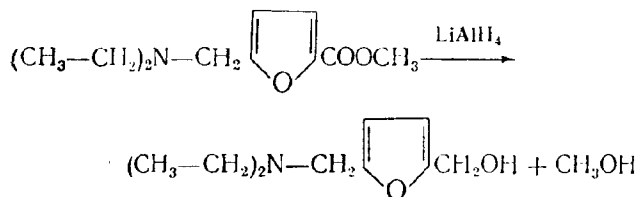
<sup>3</sup> H. Gilman, G. F. Wright, Rec. trav. chim. **50**, 833 (1931).

<sup>4</sup> H. Scheibler, F. Sotscheck, H. Friese, Ber. **57**, 1443 (1924).

<sup>5</sup> E. Knoevenagel, A. **402**, 119 (1913).

<sup>6</sup> Ch. C. Price (Editor-in-Chief), Organic Syntheses vol. **33**, p. 39, New York, London, (1953).

## 5-ДИЭТИЛАМИНОМЕТИЛФУРИЛ-2-КАРБИНОЛ



Предложили: А. Л. Миджоян, М. Т. Григорян.  
Проверили: Н. А. Бабян, Н. М. Оганджян.

### Получение

В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 200 мл эфирного раствора алюмогидрида лития (примечание 1). При перемешивании из капельной воронки в течение 0,5—1 часа приливают раствор 10,5 г (0,05 моля) метилового эфира 5-диэтиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 102—103°/1,5 мм (см. стр. 28) в 150 мл абсолютного эфира.

Реакционную смесь оставляют на ночь, а на следующий день, при охлаждении колбы водой и перемешивании, по каплям приливают 20 мл воды (примечание 2). Содержимое колбы отфильтровывают и осадок промывают тремя порциями абсолютного эфира по 75 мл каждая. Соединенные фильтраты высушивают безводным сернокислым натрием, полностью отгоняют растворитель и оставшееся вещество перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 120—122°/1 мм.

Выход 7,3—7,6 г или 80,2—83,5% теоретического количества.

5-Диэтиламинометилфурил-2-карбинол.  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , мол. вес 183,25;  $d_4^{20}$  1,0337;  $n_D^{20}$  1,4890, — бесцветная вязкая жид-

кость, растворимая в обычных органических растворителях и нерастворимая в воде.

### Примечания

1. Эфирный раствор алюмогидрида лития получается по прописи Файнгольца и др.<sup>1</sup>, с приготовлением затравки по Маз<sup>2</sup>, 200 мл приготовленного по этому способу раствора содержат около 4,4 г алюмогидрида лития.

2. Разложение избытка алюмогидрида лития следует производить очень осторожно, регулируя приливание воды так, чтобы эфир равномерно кипел.

### Другие способы получения

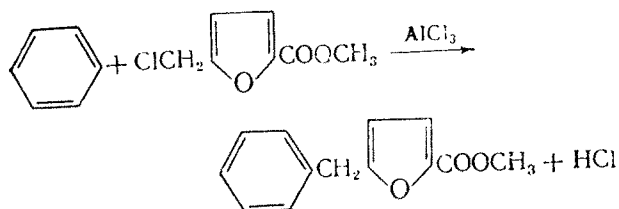
5-Диэтиламинометилфурил-2-карбинол был получен только описанным выше способом<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> А. Е. Finholt, A. L. Bond, H. J. Schiesinger, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1199 (1947).

<sup>2</sup> J. Mahe, J. Rollet, A. Wileemart, Bull. soc. chim. 481 (1949).

<sup>3</sup> А. Л. Миджоян, М. Т. Григорян, ДАН Арм.ССР **17**, 163 (1953).

### МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР 5-БЕНЗИЛФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян.  
Проверили: Г. Т. Татевосян, Н. М. Дивянян.

### Получение

В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают раствор 22,7 г (0,13 моля) метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты ст. кип. 114—116°/3 мм (см. стр. 36) в 200 мл сухого бензола и при перемешивании в течение двух часов при охлаждении ледяной водой небольшими порциями вносят 40 г (0,3 моля) безводного хлористого алюминия. После прекращения бурной реакции смесь нагревают на водяной бане при 80—85° (температура бани) в течение 4—5 часов (примечание).

Реакционную смесь хорошо охлаждают льдом и солью и при перемешивании вносят в колбу небольшие кусочки льда (около 100 г). Затем, для растворения образовавшейся гидроокиси алюминия, приливают разбавленной соляной кислоты (1 объем концентрированной соляной кислоты : 1 объем воды) до исчезновения желтоватой тягучей массы со дна и стенок колбы. Бензольный слой отделяют, водный — экстрагируют двумя порциями эфира по 50 мл, которые присоединяют к основному продукту; полученный раствор промыва-

ют водой и высушивают прокаленным сернокислым натрием. Растворитель отгоняют сначала при атмосферном, а затем при уменьшенном давлении (водоструйный насос), а остаток перегоняют в вакууме, собирая жидкость, перегоняющуюся до 155°/1 мм. При вторичной перегонке до 150°/1 мм собирают около 3—4 мл начальной фракции, после чего в температурном интервале 150—155°/1 мм перегоняется 17,5—18 г (62,3—63,8% теоретического количества) метилового эфира 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты. Отогнанное вещество при охлаждении полностью кристаллизуется; промытые эфиром блестящие кристаллы плавятся при 43—44°.

Метилловый эфир 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты,  $C_{13}H_{12}O_3$ , мол. вес 216,23, — бесцветное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде и растворяющееся в обычных органических растворителях.

### Примечания

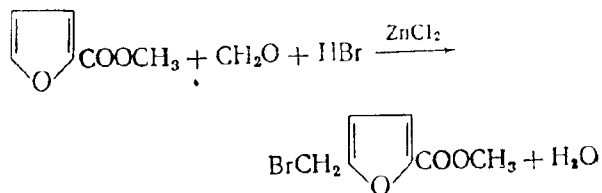
Повышение температуры приводит к значительному осмолению продукта реакции, снижающему выход.

### Другие способы получения

Метилловый эфир 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты был получен только описанным выше способом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, ДАН Арм.ССР 17, 164 (1953).

МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР 5-БРОММЕТИЛФУРАН-2-  
КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян.  
Проверили: Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбалян.

Получение

В литровую четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы (для ввода бромистого водорода), газоотводной трубкой и термометром, помещают 126 г (1 моль) метилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 180—181°/760 мм (см. стр. 34), 250 мл сухого дихлорэтана (примечание 1), 45 г параформальдегида (что в пересчете на формальдегид составляет 1,5 моля) и 34г (0,25 моля) безводного хлористого цинка.

Мешалку пускают в ход и в реакционную смесь пропускают через промывную склянку с серной кислотой быстрый ток бромистого водорода; при этом температура смеси постепенно повышается. Реакцию следует вести при температуре, не превышающей 24—26°, для чего необходимо охлаждать колбу водой (примечание 2).

Реакция длится 2—2,5 часа. Конец ее определяют переходом в раствор всего количества параформальдегида; при этом саморазогревание постепенно прекращается. К концу реакции смесь принимает темно-красную окраску.

Смесь сливают в колбу, содержащую 0,5 литра холодной воды (примечание 3), отделяют нижний слой дихлор-

этана и промывают его тремя порциями воды по 100 мл каждая. После высушивания хлористым кальцием отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая жидкость, кипящую при 124—126°/2,5 мм. Вещество в приемнике полностью кристаллизуется; т. пл. 32—36°.

Выход 173—175 г или 78,9—79,9% теоретического количества (примечание 4).

Метилловый эфир 5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Br, мол. вес 219,03,—кристаллическое вещество, нерастворимое в воде и растворяющееся в обычных органических растворителях.

Примечания

1. Применение в качестве растворителя хлороформа, четыреххлористого углерода и тетрахлорэтана не отражается на выходе.

2. Температура 24—26° является оптимальной; при более низкой температуре реакция идет слишком медленно, а при более высокой—происходит осмоление, снижающее выход.

3. Метилловый эфир 5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты раздражает не только слизистую оболочку, но и кожный покров лица и рук. Поэтому реакцию, обработку реакционной смеси и выделение продукта следует производить под тягой, соблюдая необходимые меры предосторожности.

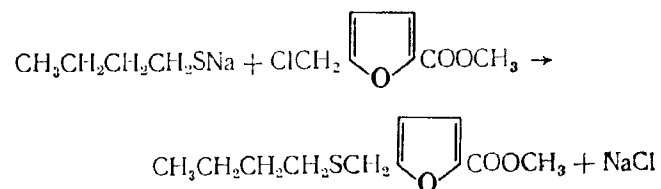
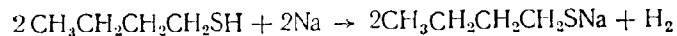
4. Описанным способом можно получить этиловый эфир 5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты.

Другие способы получения

Метилловый эфир 5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты был получен только описанным выше способом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, ДАН Арм. ССР 17, 101 (1953).

### МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР 5-БУТИЛМЕРКАПТОМЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: А. Л. Миджоян, Н. М. Диванян.  
Проверили: О. Л. Миджоян, Э. Р. Багдасарян

### Получение

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 5,75 г (0,25 г-ат) очищенного от корки металлического натрия и 100 мл сухого толуола (примечание 1). Нагрев смесь до расплавления натрия, пускают в ход мешалку и прекращают обогрев, продолжая энергичное перемешивание в течение 10–15 минут; за это время температура смеси понижается до 40–50°. При этой температуре, продолжая умеренное перемешивание, по каплям прибавляют к находящемуся в толуоле распыленному натрию 30 г (0,33 моля) свежеперегнанного н-бутилмеркаптана (примечание 2) и оставляют смесь на несколько часов.

К взвеси бутилмеркаптила натрия в толуоле в течение 2–2,5 часов по каплям прибавляют 43,6 г (0,25 моля) метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 114–116°/3 мм (см. стр. 36), после чего капельную воронку заменяют термометром, погруженным в жидкость, и нагревают реакционную смесь при 90–95° в течение 2 часов.

После охлаждения смесь переносят в делительную воронку и 2–3 раза промывают водой. Промывные воды взбалтывают с эфиром, эфирный экстракт присоединяют к основному раствору и высушивают над прокаленным сернистым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 153–155°/4 мм.

Выход 51,8–54 г или 89,1–92,9% теоретического количества (примечание 3).

Метилловый эфир 5-н-бутилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ , мол. вес 228,18;  $d_4^{20}$  1,1129;  $n_D^{20}$  1,5233, — бесцветная жидкость с неприятным запахом. При стоянии вещество желтеет.

### Примечания

1. Реакцию можно проводить и в сухом бензоле, используя натриевую проволоку.

2. Бутилмеркаптан, являющийся довольно летучим веществом, берется в значительном избытке для того, чтобы обеспечить полное реагирование взятого количества натрия.

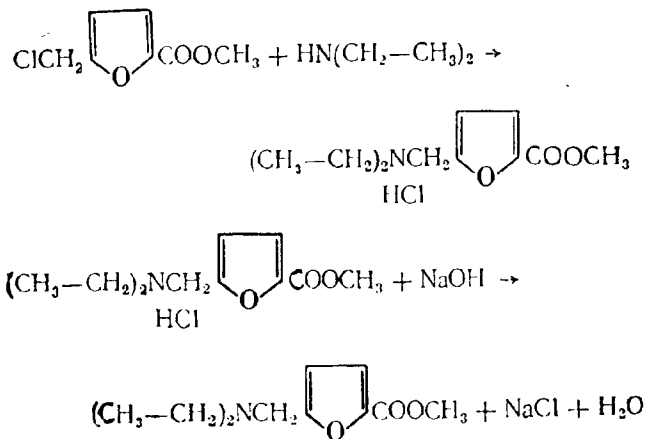
3. По приведенной прописи могут быть получены также метиловые и этиловые эфиры 5-метил-, этил-, пропил-, изопропил-, бутил-, изобутил-, амил- и изоамилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот, образующиеся с выходами 70–95%.

### Другие способы получения

Метилловый эфир 5-бутилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты был получен только описанным выше способом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Миджоян, Н. М. Диванян, ДАН Арм. ССР 17, 164 (1953).

**МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР 5-ДИЭТИЛАМИНОМЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**



Предложили: А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян.  
Проверили: О. Л. Мнджоян, О. Е. Гаспарян.

**Получение**

В круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 17,4 г (0,1 моля) метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 114—116°/3 мм (см. стр. 36) и 50 мл сухого бензола. К образовавшемуся раствору при охлаждении ледяной водой в течение 10 минут приливают раствор 14,6 г (0,2 моля) диэтиламина в 30 мл сухого бензола.

Реакционную смесь кипятят на водяной бане в течение 4—5 часов и по охлаждении до комнатной температуры обрабатывают 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Водный слой отделяют от бензольного, последний промывают 20 мл воды, которые присоединяют к отде-

ленному водному слою. Водный раствор продукта реакции насыщают углекислым натрием, приливают 50 мл эфира, затем—несколько мл концентрированного раствора едкого натра, отделяют эфирный слой, а водный—экстрагируют тремя порциями эфира по 30 мл каждая. Соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 102—103°/1,5 мм. Выход 18—20 г или 85,3—94,7% теоретического количества (примечание).

Метилловый эфир 5-диэтиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, мол. вес. 211,26; d<sub>4</sub><sup>20</sup>1,0520; n<sub>D</sub><sup>20</sup>1,4857, —светло-желтая жидкость, растворяющаяся в обычных органических растворителях и нерастворимая в воде.

**Примечания**

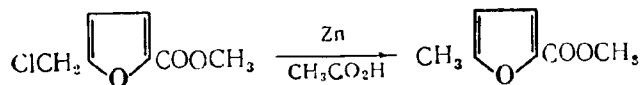
Описанным способом с такими же примерно выходами можно получить этиловые, пропиловые, изопропиловые, бутиловые и изобутиловые эфиры 5-диметил-, диэтил-, дипропил- и дибутиламинометилфуран-2-карбоновых кислот.

**Другие способы получения**

Метилловый эфир 5-диэтиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты был получен только описанным выше способом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, ДАН Арм. ССР 17, 165 (1953).

## МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР 5-МЕТИЛФУРАН- -2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян.  
Проверили: Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбалян.

### Получение

В литровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, помещают 87,2 г (0,5 моля) метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 114—116°/3 мм (см. стр. 36) и 300 мл 90%-ной уксусной кислоты. При перемешивании, в течение 2—2,5 часов, небольшими порциями прибавляют 98 г (1,5 г-ат) цинковой пыли, после чего, продолжая перемешивание, кипятят смесь в течение 20 часов (примечание 1). Содержимое колбы сливают в 600 мл холодной воды; продукт реакции выделяется в виде маслянистого слоя, который с помощью эфира отделяют от водного, и последний несколько раз экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты промывают водой, 5%-ным раствором углекислого натрия, снова водой и сушат над обезвоженным серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая жидкость, кипящую при 97—99°/12 мм.

Выход 56,7—58,1 г или 81—83% теоретического количества (примечание 2).

Метилловый эфир 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ , мол. вес. 140,14;  $d_4^{20}$  1,1352;  $n_D^{20}$  1,4930,—нерастворимая в воде и растворяющаяся в спирте и эфире бесцветная жидкость с т. кип. 193—196°/680 мм.

### Примечания

1. При использовании цинковой пыли, загрязненной примесями других металлов, к концу реакции на дне колбы остается осадок.

2. Описанным способом с таким же выходом получается этиловый эфир 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты.

### Другие способы получения

Метилловый эфир 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты был получен этерифицированием свободной кислоты, приготовленной окислением 5-метилфурфурола окисью серебра<sup>1</sup>.

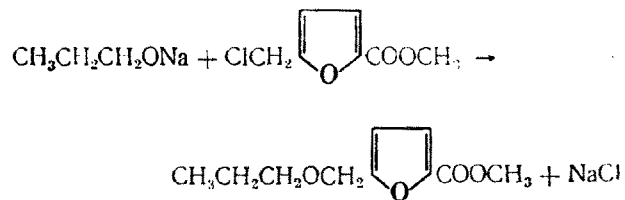
Приведенная пропись разработана<sup>2</sup> с учетом сообщения Р. Андризано<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> I. J. Rinkes, Rec. trav. chim. 49, 1118 (1930); C. A. 25, 950<sup>o</sup> (1931).

<sup>2</sup> А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, ДАН Арм ССР 17, 166 (1953).

<sup>3</sup> R. Andrisano, Ann. chim. (Rome) 40, 30 (1950); C. A. 45, 7563a (1951).

МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР 5-ПРОПОКСИМЕТИЛФУРАН-  
-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: В. Г. Африкян, Г. Л. Папаян.  
Проверили: О. Л. Мнджоян, О. Е. Гаспарян.

Получение

В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 140 мл сухого пропилового спирта (взят в избытке) и небольшими кусочками постепенно вносят 6,6 г (0,28 г-ат) свеженарезанного металлического натрия.

После полного растворения натрия вставляют в один из тубусов капельную воронку, пускают в ход мешалку и в продолжение 1—1,5 часов по каплям приливают 50 г (0,28 моля) свежеперегнанного метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 114—116°/3 мм (см. стр. 36); приливание эфира сопровождается обильным выделением хлористого натрия. После окончания прибавления реакционную смесь кипятят на масляной бане (температура бани 120—130°) в течение 8 часов, а затем обратный холодильник заменяют нисходящим и, продолжая перемешивание, отгоняют большую часть пропилового спирта. К охладившейся до комнатной температуры реакционной массе приливают 150 мл воды и отделяют выделившийся маслянистый слой. Водный слой экстрагируют тремя порциями

эфира по 50 мл, которые присоединяют к основному продукту (примечание 1). Эфирный раствор высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 146—148°/5 мм.

Выход 43,5—44,5 г или 76,7—78,4% теоретического количества (примечание 2).

Метилловый эфир 5-пропоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , мол. вес 198,22;  $d_4^{20}$  1,1482;  $n_D^{20}$  1,4769,—растворимая в органических растворителях и нерастворимая в воде бесцветная жидкость.

Примечания

1. Обработкой водно-щелочного раствора разбавленной соляной кислотой можно выделить 2—3 г 5-пропоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты.

2. Вышеописанным способом с выходами порядка 67—88% теории получают метиловые эфиры 5-метокси-, этокси-, изопропокси-, бутокси-, изобутокси-, амилокси-, изоамилокси-, фенокси-, бензилокси-, фенэтоксиметилфуран-2-карбоновых кислот.

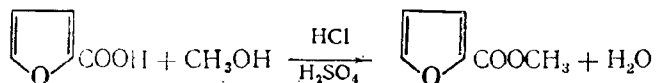
Другие способы получения

Для получения метилового эфира 5-пропоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты был предложен только описанный выше способ<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. Л. Папаян, А. Н. Оганесян, ДАН Арм.ССР 17, 129 (1953).

<sup>2</sup> R. Andrisano. Ann. Chim. (Rome) 40, 30 (1950); С. А. 45, 7563a (1951).

## МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: В. Г. Африкин, М. Т. Григорян.  
Проверили: Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбальян.

### Получение

А. В литровую колбу с тубусом, снабженную обратным холодильником и стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы, помещают раствор 224 г (2 моля) фуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 128—132° (см. стр. 54) в 500 мл метилового спирта.

Колбу нагревают на водяной бане и через равномерно кипящий раствор в течение 2,5—3 часов пропускают быстрый ток хлористого водорода, предварительно высушенного пропусканием через промывную склянку с концентрированной серной кислотой. После охлаждения раствор сливают в колбу, содержащую 1 литр воды, отделяют выделившийся маслообразный продукт, а водный слой экстрагируют тремя порциями эфира по 100 мл каждая. Эфирный экстракт присоединяют к основному продукту, промывают 5%-ным раствором углекислого натрия, затем водой до нейтральной реакции и сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют, собирая жидкость, кипящую при 176—177°/680 мм. Выход 200—206 г или 79,3—81,6% теоретического количества (примечание 1).

Б. В литровую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 112 г (1 моль) фуран-2-карбоновой кислоты и 500 мл сухого метилового спирта. К полученному раствору при помешивании приливают 10 мл

концентрированной серной кислоты. Смесь кипятят на водяной бане в течение 4 часов, после чего обратный холодильник заменяют нисходящим и отгоняют большую часть (около 400 мл) метилового спирта. К охлажденному остатку приливают 500 мл воды и выделившееся масло отделяют и обрабатывают, как указано выше (А) (примечание 1).

Выход 95—96 г или 75,4—76,2% теоретического количества (примечание 2).

Метилловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты,  $C_6H_6O_3$ , мол. вес 126,11;  $d_4^{21,4}$  1,1786;  $n_D^{21,4}$  1,4871, представляет собой нерастворимую в воде и растворяющуюся в обычных органических растворителях бесцветную, приятно пахнущую жидкость с т. кип. 181°/760 мм. При стоянии на воздухе вещество окрашивается в светло-желтый цвет.

### Примечания

1. Из щелочных промывных вод путем обработки соляной кислотой можно выделить некоторое количество непрореагировавшей фуран-2-карбоновой кислоты.

2. Аналогичным образом получают этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый эфиры с выходами, колеблющимися в пределах 75—80% теорин.

### Другие способы получения

Метилловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты получается этерифицированием свободной кислоты<sup>1</sup>, а также ее метилированием диметилсульфатом в щелочной среде<sup>2</sup>. С умеренным выходом (36%) эфир получается при взаимодействии хлорангидрида фуранкарбоновой кислоты с метиллатом магния в метиловом спирте<sup>3</sup> (модификация реакции Шоттен-Баумана). Этот эфир образуется с выходами, близ-

кими к количественным при действии иодистого метила на серебряную соль пирозлиевой кислоты<sup>4</sup>.

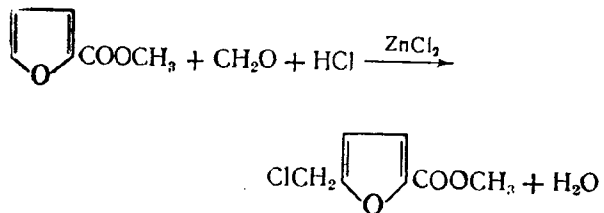
<sup>1</sup> G. Gennari, Gazz. Chim. Ital. **21**, 1, 249 (1891); C. 1895 I 764.

<sup>2</sup> C. C. Vernon, E. F. Struss, H. H. Ruwe, Trans. Kentucky Acad. Sci. **9**, 23 (1941); C. A. **38**, 4504<sup>a</sup> (1942).

<sup>3</sup> E. M. Trautner, J. B. Polya, Australian Chem. Inst. Proc. **15**, 52 (1948); C. A. **42**, 5848d (1948).

<sup>4</sup> G. C. Guainazzi, Pitture e vernici, **4**, 181 (1948); C. A. **43**, 4252 (1949).

#### МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР 5-ХЛОРМЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: А. Л. Миджоян, М. Т. Григорян.  
Проверили: Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбалян.

#### Получение

В литровую четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, изогнутой трубкой, доходящей до дна колбы, термометром и газоотводной трубкой, помещают 126 г (1 моль) метилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 180—181°/760 мм (см. стр. 34), 250 мл сухого дихлорэтана (примечание 1), 45 г параформальдегида (что в пересчете на формальдегид составляет 1,5 моля) и 34 г (0,25 моля) безводного хлористого цинка. Перемешивая смесь, пропускают в колбу через промывную склянку с серной кислотой

быстрый ток хлористого водорода. Температура реакционной смеси постепенно повышается; во избежание осмоления реакцию ведут при охлаждении колбы водой, поддерживая температуру смеси не выше 24—26°. Реакция длится около 2 часов; конец ее определяют переходом в раствор всего количества параформальдегида; при этом саморазогревание постепенно прекращается и смесь принимает светло-желтую окраску.

Содержимое колбы сливают в 0,5 литра холодной воды (примечание 2), отделяют нижний слой дихлорэтана и промывают его тремя порциями воды по 100 мл каждая. После высушивания хлористым кальцием отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, перегоняющееся при 114—116°/3 мм. При стоянии отогнанное вещество полностью кристаллизуется; т. пл. 34—36°.

Выход 141—143 г или 80,7—81,9% теоретического количества (примечание 3).

Метилловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl, мол. вес 174,59, — светло-желтое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде и растворяющееся в обычных органических растворителях; при долгом хранении темнеет.

#### Примечания

1. Применение в качестве растворителя хлороформа, четыреххлористого углерода и тетрахлорэтана не отражается на чистоте и выходе продукта.

2. Метилловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты раздражает не только слизистую оболочку, но и кожный покров лица и рук, вследствие чего реакцию, обработку реакционной смеси и выделение продукта следует проводить под тягой, соблюдая необходимые меры предосторожности.

3. Аналогичным образом получают этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловый и изобутиловый эфиры 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты; выходы этих эфиров колеблются в пределах 80—90% теории.

## Другие способы получения

Метилловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты был получен хлорметилированием метилового эфира пирозлизовой кислоты в дихлорметановом растворе параформальдегидом и хлористым водородом в присутствии хлористого цинка<sup>1</sup>. Была показана возможность замены растворителя—дихлорметана хлороформом,<sup>2</sup> а также применения вместо хлористого цинка фосфорной кислоты, хлористого алюминия или смеси гексагидрата хлорного олова с безводным сернокислым натрием<sup>3</sup>.

Хлорметилирование алкиловых эфиров фуран-2-карбоновой кислоты протекает лучше и с более высокими выходами по предложенной выше прописи<sup>4</sup>.

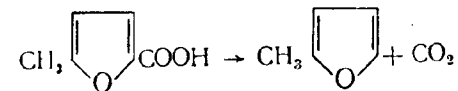
<sup>1</sup> Английский патент 588,377 (1947); С. А. 41, 658H (1947); Американский патент 2,450,108 (1948); С. А. 43, 1065b (1949).

<sup>2</sup> R. Andrisano, Ann. Chim. (Rome) 40, 30 (1950); С. А. 45, 7563a (1951).

<sup>3</sup> O. Moldenhauer, G. Trautmann, W. Irion, R. Pfluger, H. Döser, D. Mastaglio, H. Marwitz, R. Schulte, A. 580, 169 (1951).

<sup>4</sup> А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян, ДАН Арм. ССР 17, 101 (1953).

## 2-МЕТИЛФУРАН (Сильван)



Предложили: А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян.  
Проверили: В. Г. Африкян, Г. Л. Папаян.

## Получение

В перегонную колбу А (рис. 1) емкостью 150 мл с тубусом для термометра, доходящего почти до дна колбы, и с высоко-расположенной широкой отводной трубкой, помещают 63 г (0,5 моля) 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 108—109° (см. стр. 42). Горло колбы закрывают пробкой, через которую проходит длинная стеклянная палочка Б, служащая для сбрасывания сублимирующей исходной кислоты. Отводная трубка колбы А соединена с большой U-образной трубкой, заполненной кусками едкого натра величиной с горошину и для предотвращения конденсации сильвана полностью погруженной в нагретую до кипения

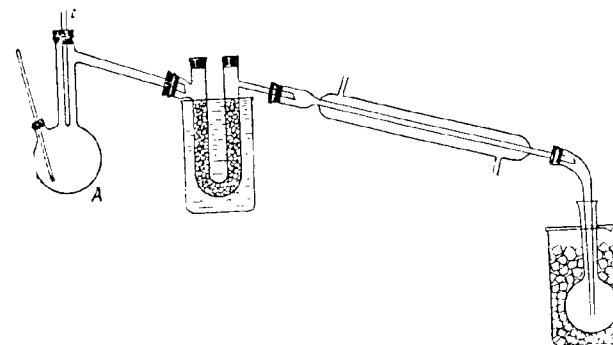


Рис. 1

водяную баню, в качестве каковой удобно использовать высокий стакан емкостью 1 литр (примечание). Боковой отвод U-образной трубки соединен с наклонным холодильником, к которому присоединен длинный аллонж; конец аллонжа глубоко погружен в длинногорлую колбу емкостью 100 мл, служащую приемником и охлаждаемую ледяной водой.

При нагревании колбы исходная кислота сначала плавится, а затем начинает разлагаться. Температуру жидкости поддерживают при 170—175°; при этой температуре происходит довольно быстрое декарбоксилирование и равномерная отгонка образующегося сильвана. Сублимирующуюся и осаждающуюся на горлышке колбы кислоту время от времени сбрасывают стеклянной палочкой обратно в колбу. К концу опыта остается незначительное количество жидкости, но на верхних частях стенок колбы образуется слой сублимировавшейся кислоты. Для разложения этого остатка температуру повышают до 200°, прикрывая верхние части и горлышко колбы листами асбеста. Весь процесс длится 2,5—3 часа.

Собранный в приемнике влажный продукт переносят в делительную воронку, отделяют от незначительного количества перегнавшейся воды и высушивают сильван несколькими кусочками плавленого поташа. После второй перегонки получают 32,9—34,8 г или 80,1—84,8% теоретического количества чистого сильвана с т. кип. 61°/680 мм.

Сильван,  $C_5H_6O$ , мол. вес 82,10,—бесцветная, мало растворимая в воде, легко растворяющаяся в спирте и эфире жидкость с эфирным запахом; т. кип. 64—65°/760 мм;  $d_4^{20}$  0,9159;  $n_D^{20}$  1,4344. При стоянии на воздухе принимает светлую зеленовато-желтую окраску.

### Примечания

U-образная трубка с едким натром служит для поглощения образующейся при декарбосилировании углекислоты.

Едкий натр удерживает также значительную часть образующейся воды.

### Другие способы получения

Сильван является отходом лесохимической промышленности; он образуется при сухой перегонке дерева и выделяется в больших количествах из головного погона древесной смолы<sup>1</sup>.

Синтетический сильван получается каталитическим гидрированием фурфурола в паровой фазе над медным<sup>2</sup> и медно-хромовым<sup>3</sup> катализаторами при температурах выше 200°.

При пропускании фурфуролового спирта над окисью алюминия при 390°<sup>4</sup> или при нагревании его с никелевым катализатором при 150°<sup>5</sup> образуется смесь фурфурола, фурана и сильвана.

Описанный выше способ лабораторного получения сильвана основан на применении реакции термического декарбосилирования 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> См. напр. А. А. Прянишников, И. А. Григоров, Лесохимическая промышленность, № 7, 12 (1939).

<sup>2</sup> Американский пат. 2,456,187; С. А. 43, 2218h (1949); Американский пат. 2,458,001; С. А. 43, 2805b (1949); Британский пат. 634,079; С. А. 44, 6886<sup>1</sup> (1950).

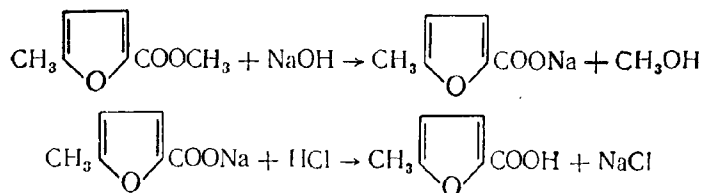
<sup>3</sup> L. E. Schiepp, H. H. Geller, K. W. Korff, J. Am. Chem. Soc. 69, 672 (1947); K. Tsuda, Sh. Yoshida, M. Yamada, Y. Maruya, J. Pharm. Soc. Japan 66, 58 (1946); С. А. 45, 6182g (1951).

<sup>4</sup> R. Paul, С. г. 200, 1118 (1935); Bull. soc. chim. [5.] 2, 2220 (1935).

<sup>5</sup> R. Paul, Bull. soc. chim. 8, 507 (1941).

<sup>6</sup> H. Gilman, A. M. Janney, C. W. Bradley, Iowa State Coll. J. Sci., 7, 429 (1933); С. А. 28, 7637 (1934); S. Machida, J. Chem. Soc. Japan 64, 1311 (1943); С. А. 41, 4182 (1947).

## 5-МЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА



Предложили: А. Л. Миджоян, М. Т. Григорян.  
Проверили: Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбалян.

### Получение

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, помещают 14 г (0,1 моля) метилового эфира 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 97—99°/12 мм (см. стр. 30) и 22 мл 20%-ного водного раствора едкого натра.

При постоянном перемешивании реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 часов, после чего дают ей охладиться, промывают небольшим количеством эфира и подкисляют разбавленной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившуюся 5-метилфуран-2-карбоновую кислоту отсасывают, промывают на фильтре 15 мл холодной воды и сушат на воздухе; т. пл. 108—109° (примечание).

Выход 10,5—11 г или 83,3—87,3% теоретического количества.

5-Метилфуран-2-карбоновая кислота, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, мол. вес 126,11,—бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в этиловом спирте и горячей воде; в холодной воде вещество растворяется плохо.

### Примечания

Вещество получается в чистом виде; повторная кристаллизация из воды на температуре плавления не отражается.

### Другие способы получения

5-Метилфуран-2-карбоновая кислота образуется при окислении 5-метилфурфуrolа окисью серебра в щелочной среде<sup>1</sup> или же растворами гипобромитов щелочных металлов<sup>2</sup>. С небольшим выходом эта кислота может быть получена окислением гипохлоритом калия 5-метил-2-ацетилфурана, в свою очередь получаемого ацетилированием сивьяна в присутствии трехфтористого бора<sup>3</sup>. 5-Метилпирролизевая кислота была получена также в результате интересной перегруппировки, происходящей при взаимодействии цианистого калия с хлористым фурфурилом; при омылении образующегося в результате перегруппировки 5-метилфурфил-2-цианида получается 5-метилфуранкарбоновая кислота<sup>4</sup>.

С наиболее высокими выходами 5-метилфуран-2-карбоновая кислота получается по приведенной прописи<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> Н. В. Hill, W. L. Jennings, Am. Chem. J. **15**, 167 (1893); I. J. Rinkes, Rec. trav. chim. **49**, 1118 (1930); С. А. 950° (1931).

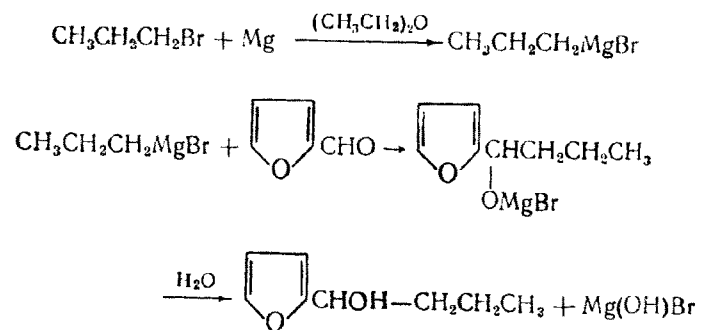
<sup>2</sup> К. Maekawa, J. Fac. Agr. Kyushu Univ. **9** 14 (1949); С. А. 48, 2029g (1954).

<sup>3</sup> J. R. Willard, C. S. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2370 (1953).

<sup>4</sup> W. R. Kirner, G. H. Richter, J. Am. Chem. Soc. **51**, 3131 (1929); М. М. Runde, E. W. Scott, J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **52**, 1284 (1930).

<sup>5</sup> А. Л. Миджоян, М. Т. Григорян, ДАН Арм.ССР **17**, 167 (1953).

### ПРОПИЛФУРИЛКАРБИНОЛ



Предложили: О. Л. Мнджоян, Н. А. Бабян.  
Проверили: Г. Т. Татевосян, Н. М. Диванян.

### Получение

В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 5 г (0,2 г-ат) магниевых стружек, предварительно промытых безводными спиртом и эфиром, 100 мл абсолютного эфира и кристаллик иода. Затем из капельной воронки по каплям прибавляют раствор 32 г (0,26 моля) свежеперегнанного бромистого пропила в 100 мл абсолютного эфира (примечание 1). По окончании прибавления раствора бромистого пропила (продолжительность 2—2,5 часа) реакцию смесь кипятят на водяной бане в течение 1,5 часов до полного растворения магния. Затем содержимое колбы охлаждают льдом и солью и при непрерывном перемешивании в течение 1 часа прибавляют раствор 18,2 г (0,19 моля) свежеперегнанного фурфурола (примечание 2) в 100 мл абсолютного эфира. После прибавления фурфурола смесь кипятят на водяной бане в течение 1—1,5 часов.

Реакционную смесь снова охлаждают льдом и солью и при перемешивании по каплям прибавляют раствор 34 г хлористого аммония в 125 мл воды. После разложения отделяют эфирный слой, а водный экстрагируют двумя порциями эфира, по 100 мл каждая. Соединенный эфирный раствор промывают небольшим количеством воды и сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 84—94°/10 мм, а при повторной перегонке— 92—94°/10 мм. Выход— 17—18 г или 64,1—67,9% теоретического количества (примечание 3).

Пропилфурилкарбинол,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ , мол. вес 140,09,—бесцветная, нерастворимая в воде и растворяющаяся в органических растворителях жидкость с т. кип. 66—68°/1,5 мм;  $d_4^{20}$  1,0268;  $n_D^{20}$  1,4680. При хранении, даже в запаянной ампуле, постепенно темнеет.

### Примечания

1. Реакция обычно начинается после прибавления некоторого количества бромистого пропила; в случае необходимости содержимое колбы можно подогреть на водяной бане, после чего начавшаяся реакция протекает равномерно без внешнего обогрева.

2. Перегонка продажного фурфурола производилась при 89—90° в вакууме водоструйного насоса (65 мм остаточного давления).

3. Вышеописанным способом с удовлетворительными выходами получены также метил-, этил- и бутил-фурилкарбинолы.

### Другие способы получения

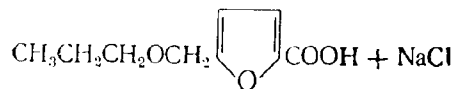
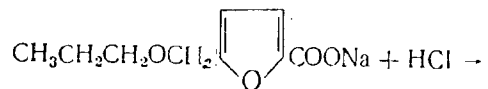
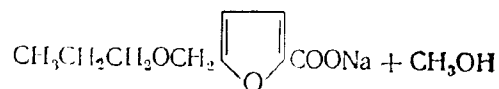
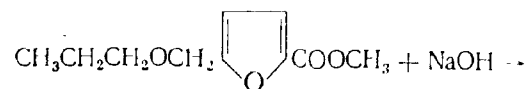
Пропилфурилкарбинол получался только взаимодействием пропилмагнийгалогенидов с фурфуролом<sup>1</sup>. Наиболее

удовлетворительные результаты получаются по приведенной выше прописи<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> F. N. Peters, R. Fischer, J. Am. Chem. Soc. **52**, 2079 (1930); H. Kondo, K. Takeda, J. Pharm. Soc. Japan **55**, 734 (1935); С. А. **29**, 7342<sup>7</sup> (1953).

<sup>2</sup> А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, Н. А. Бабин, ДАН Арм. ССР **23**, 175 (1956).

### 5-ПРОПОКСИМЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА



Предложили: В. Г. Африкян, Г. Л. Папаян.  
Проверили: О. Л. Мнджоян, О. Е. Гаспарян.

### Получение

В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 130 мл 96%-ного спирта и при помешивании прибавляют 35 г измельченного едкого натра. Продолжая перемешивание, постепенно при-

ливают 61 г (0,3 моля) метилового эфира 5-пропоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 146—148°/12 мм (см. стр. 32).

Смесь кипятят на водяной бане в течение 2—3 часов, после чего обратный холодильник заменяют нисходящим и при перемешивании отгоняют возможно большее количество спирта (около 100—110 мл). К охлажденному до комнатной температуры остатку приливают 130—150 мл воды, полученный щелочной раствор промывают небольшим количеством эфира и обрабатывают разбавленной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившуюся в виде масла кислоту отделяют, водный слой экстрагируют тремя порциями эфира, которые присоединяют к основному продукту. После высушивания над прокаленным сернокислым натрием и отгонки растворителя, остаток перегоняют в вакууме при 170—173°/9 мм. Отогнанное вещество полностью закристаллизовывается; т. пл. 43—44°.

Выход 41—44 г или 72,4—76% теоретического количества.

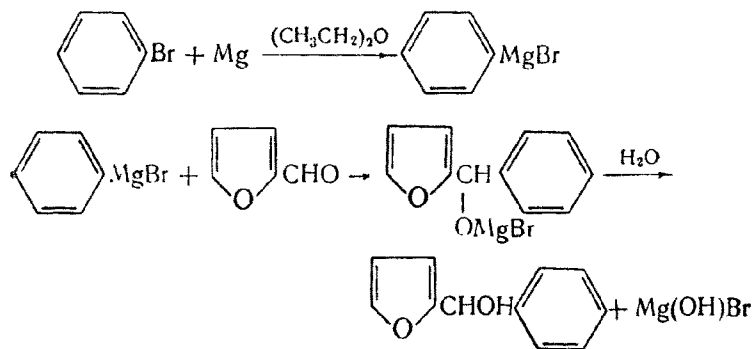
5-Пропоксиметилфуран-2-карбоновая кислота, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, мол. вес 184,19, представляет собой почти бесцветное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде и растворяющееся в обычных органических растворителях.

### Другие способы получения

5-Пропоксиметилфуран-2-карбоновая кислота была получена только описанным выше способом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. Л. Папаян, ДАН Арм. ССР **17**, 129 (1953).

## ФЕНИЛФУРИЛКАРБИНОЛ



Предложили: О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян.  
 Проверили: Г. Т. Татевосян, И. М. Диваян.

### Получение

В литровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 7,2 г (0,3 г-ат) магниевых стружек, предварительно промытых безводными спиртом и эфиром, 150 мл абсолютного эфира и кристаллик иода. Затем из капельной воронки в течение 1,5 часов прибавляют раствор 60 г (0,38 моля) свежеперегнанного бромбензола в 100 мл абсолютного эфира (примечание 1). После прибавления всего бромбензола смесь при слабом перемешивании кипятят на водяной бане в течение 4 часов, до практически полного растворения магния. Затем содержимое колбы охлаждают смесью льда и соли и при непрерывном перемешивании в течение 40–50 минут прибавляют раствор 27,3 г (0,27 моля) свежеперегнанного фурфурола в 150 мл сухого эфира.

После прибавления всего количества фурфурола смесь кипятят на водяной бане в течение 2,5–3 часов, а затем

охлаждают смесью льда и соли и, не прекращая перемешивания, разлагают продукт реакции постепенным прибавлением раствора 55 г хлористого аммония в 200 мл воды. Отделяют верхний эфирный слой, остаток экстрагируют тремя порциями эфира по 75 мл (примечание 2), присоединяют эфирные вытяжки к основному раствору и высушивают над прокаленным сернокислым натрем. После отгонки эфира остаток фракционируют в вакууме; фенолфурилкарбинол собирают при 137–138°/2 мм (примечание 3).

Выход 31,2–32,6 г или 59,4–62,1% теоретического количества (примечание 4).

Фенолфурилкарбинол,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , мол. вес 174,08, — светло-желтая нерастворимая в воде и растворяющаяся в органических растворителях густая жидкость с т. кип. 125–126°/0,5 мм;  $d_4^{20}$  1,1506,  $n_D^{20}$  1,5570. При хранении, даже в запаянном сосуде, принимает темную окраску.

### Примечания

1. Реакция обычно начинается после кратковременного подогревания колбы на водяной бане, после чего равномерно протекает до конца.

2. При экстрагировании водного раствора, во избежание образования трудно-разделимой эмульсии, следует избегать сильного встряхивания делительной воронки.

3. Очень важно иметь остаточное давление, не превышающее 2 мм; при более высоком давлении вещество при перегонке осмолается.

4. По вышеописанной методике с удовлетворительными выходами были получены также циклогексил-, бензил- и 3-фенилэтилфурилкарбинолы.

### Другие способы получения

Фенолфурилкарбинол получался только взаимодействием фенолмагнийгалогенидов с фурфуролом<sup>1</sup>. Были уста-

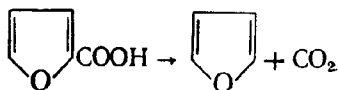
новлено, что выход продукта реакции повышается до 65% при применении избытка гриньяровского реактива и удалении эфира при 3—4 мм остаточного давления<sup>2</sup>. Приведенная выше пропись дает вполне удовлетворительные результаты<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> F. N. Peters, R. Fisher, J. Am. Chem. Soc. **52**, 2079 (1930); A. P. Hewlett, Iowa State Coll. J. Sci. **6**, 439 (1932); С. А. **27**, 980<sup>4</sup> (1933); M. Protiva, M. Borovicka, Chem. Listy, **43**, 56 (1949); С. А. **45**, 576i (1951); J. H. Biel, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1306 (1949).

<sup>2</sup> R. Paul, С. г. **202**, 1444 (1936).

<sup>3</sup> А. Л. Миджоян, О. Л. Миджоян, Э. Р. Багдасарян, ДАН Арм. ССР **23**, 175 (1956).

### ФУРАН



Проверили: Г. Т. Татевосян, С. П. Экмекджян.

### Получение

Аппарат для получения фурана показан на рис. 2. В круглодонную колбу А емкостью 200 мл через боковой тубус вставлен термометр Б, доходящий почти до дна колбы. Горло колбы А плотно закрыто резиновой пробкой, через которую проходит вертикальная трубка В длиной 15 см и диаметром 1,8—2,0 см. Верхнее отверстие трубки В закрывают резиновой пробкой, в которую вставлена длинная стеклянная палочка Г, служащая для сбрасывания в колбу возгоняющейся фуранкарбоновой кислоты. На расстоянии 2,5—3 см от верхнего конца к вертикальной трубке В при-

паян боковой отвод Д диаметром 1,8—2,0 см. Более узкая (диам. 1 см) вертикальная часть отводной трубки Д оканчивается на дне колонки Е диаметром 3,5—4 см и высотой 25 см. Колонка Е заполнена кусками едкого натра величиной с горошину, отделенными от конца трубки Д слоем ваты (примечание 1). Колонка Е погружена в водяную баню (высокий стакан), нагретую до 45—50°. Отводная трубка колонки Е соединена с нисходящим холодильником, к которому присоединен приемник, находящийся в смеси льда и соли (примечание 2).

В колбу А помещают 80 г (0,71 моля) фуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 128—132° (см. стр. 54) и нагревают ее до 200—205°; в этом температурном интервале происходит равномерное декарбонирование пироглизиновой

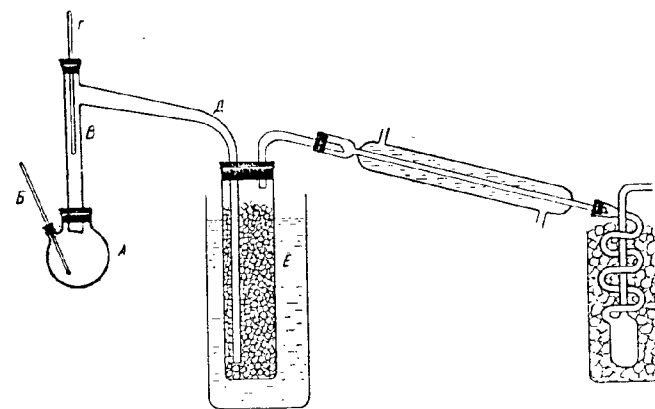


Рис. 2

кислоты. Нагревание продолжают 4—5 часов; к концу этого времени остается незначительное количество жидкости, а на верхних частях стенок колбы оседает слой сублимированной пироглизиновой кислоты. Для разложения оставшейся кислоты температуру повышают до 210—215°, одновременно прикрывая верхние части колбы листами асбеста. При этом некоторая часть пироглизиновой кислоты, возгоняясь, осаж-

дается на стенках трубки В; время от времени ее сбрасывают стеклянной палочкой Г обратно в колбу. К концу опыта стенки колбы и нижняя часть вертикальной трубки остаются покрытыми тонким налетом пироксизевой кислоты.

Дестиллат сливают в перегонную колбу с высоко расположенным отводом, емкостью в 100 мл, предварительно охлажденную ледяной водой и снова перегоняют на водяной бане, собирая фуран при 27—28°/680 мм, 31—34°/745 мм.

Выход— 36—39 г, что составляет 74,7—80,2% теоретического количества.

Фуран, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O, мол. вес 68,03—нерастворимая в воде, легко растворяющаяся в спирте и эфире, бесцветная жидкость; т. кип. 31—32°/760 мм;  $d_4^{20}$  0,9087;  $n_D^{20}$  1,4220.

### Примечания

1. Основной причиной снижения выходов являются потери фурана, увлекаемого током углекислого газа. Колонка с едкой щелочью предназначена для поглощения углекислоты и паров воды.

2. В качестве приемника целесообразно применять небольшой змеевиковый конденсатор.

### Другие способы получения

В последние годы широкое распространение получила реакция декарбонилирования фурфурола, пригодная не только для лабораторного, но и для промышленного получения фурана. Декарбонилирование производится путем приливания фурфурола к расплавленной смеси едкого натра и едкого кали<sup>1</sup> или пропуская его паров над нагретой натронной известью<sup>2</sup>. Реакция осуществляется и в присутствии хромитов<sup>3</sup> и молибдитов<sup>4</sup> цинка и меди при температурах 300—400°; в патентной литературе рекомендуются также никелевый, железный, платиновый<sup>5</sup> и палладиевый<sup>6</sup> катализаторы.

Удобные лабораторные методы получения фурана основаны на декарбонилировании фуран-2-карбоновой кислоты. Декарбонилирование производится сухой перегонкой бариевой соли<sup>7</sup> или же нагреванием этой соли с натронной известью<sup>8</sup>. Свободную кислоту можно декарбонилировать нагреванием ее в хиолине в присутствии катализатора—окси меди<sup>9</sup>.

Выше приведена предложенная В. К. Вильсоном<sup>10</sup> и несколько измененная в деталях пропись термического декарбонилирования пироксизевой кислоты.

<sup>1</sup> С. D. Hurd, A. R. Goldsby, E. N. Osborne, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2532 (1932).

<sup>2</sup> В. А. Козин, ЖПХ **26**, 442 (1953).

<sup>3</sup> O. W. Cass, Inc. Eng. Chem. **40**, 216 (1948).

<sup>4</sup> Американский патент 2,634,276 (1953); С. А. **48**, 2115b (1954).

<sup>5</sup> Итальянский патент 421,626 (1947); С. А. **43**, 5047g (1949).

<sup>6</sup> H. E. Eschinazi, Bull. soc. chim. 967 (1952).

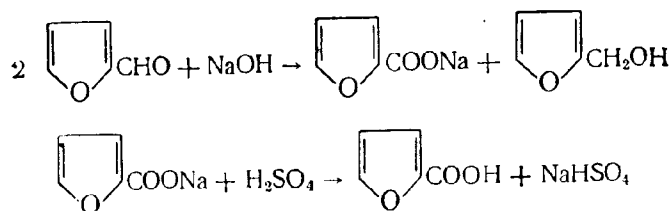
<sup>7</sup> P. Freundler, С. г. **124**, 1157 (1897); Bull. soc. chim. (3) **17**, 613 (1897).

<sup>8</sup> H. Limpricht, A. **165**, 281 (1878).

<sup>9</sup> E. C. Wagner, J. K. Simons, J. Chem. Education **13**, 270 (1936); H. Narasaki, N. Ito, Repts. Govt. Chem. Ind. Research Inst. Tokyo **46**, 199 (1951); С. А. **46**, 4524b (1952).

<sup>10</sup> Сборник „Синтезы органических препаратов“ т. I, стр. 449, ИЛ Москва, 1949 г.

ФУРАН-2-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА И ФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ



Проверили: В. Г. Африкян, М. Т. Григорян.

Получение

В четырехлитровую стеклянную банку, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают 700 г (600 мл, 7,2 моля) свежеперегнанного фурфурола с т. кип. 158—162° (см. стр. 62) и охлаждают льдом до 5—8°. Из капельной воронки приливают 500 г 30%-ного раствора технического едкого натра с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 15°; при хорошем охлаждении прибавление щелочи заканчивается в течение 25—30 минут. После окончания прибавления перемешивание продолжают еще 1,5—2 часа.

Реакционной смеси дают нагреться до комнатной температуры и приливают 300 мл воды для растворения натриевой соли фуран-2-карбоновой кислоты, выделившейся в виде мелких чешуйчатых кристаллов. Раствор помещают в экстрактор непрерывного действия (см. рис. 3) и экстрагируют фурфуроловый спирт эфиром (примечание 1). По окончании экстракции эфирный слой отделяют от водного, эфирный экстракт подвергают перегонке до тех пор, пока температура жидкости не достигнет 95°, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 75—77°/15 мм. Выход фурфуролового спирта составляет 226,8—230,5 г или 63,5—64,5% теоретического количества.

Фурфуроловый спирт,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ , мол. вес 98,05, —бесцветная жидкость со своеобразным запахом, хорошо растворимая в воде, спирте и эфире; т. кип. 68—69°/10 мм, 170—171°/758 мм;  $d_4^{22,7}$  1,1282;  $n_D^{22,7}$  1,4851. При стоянии на воздухе принимает светло-желтую окраску.

После экстракции водный раствор, содержащий натриевую соль фуран-2-карбоновой кислоты, подкисляют раз-

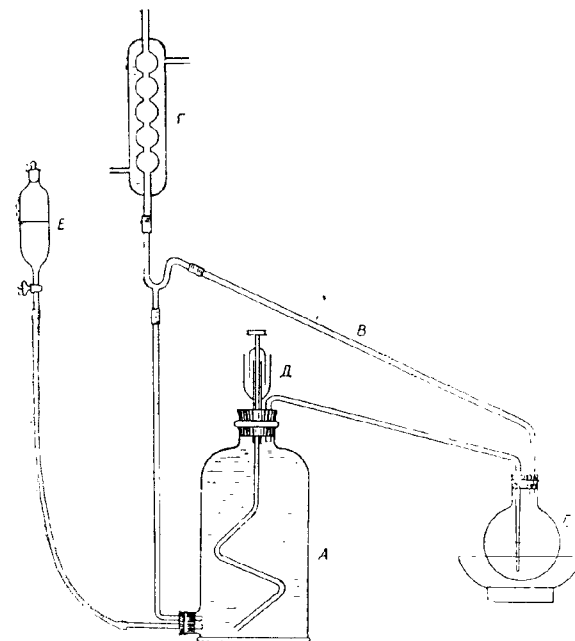


Рис. 3

бавленной серной или концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившуюся кислоту отсасывают и высушивают на воздухе. Для очистки кислоту растворяют в 1500—1600 мл воды и кипятят с 70 г животного угля в течение 50—60 минут. Горячий раствор фильтруют и при помешивании охлаждают до 10—15°. Выпавшие бесцветные

кристаллы отсасывают и сушат на воздухе; т. пл. 128—132°, вес—277—279 г. Из маточника путем его полного выпаривания и экстрагирования сухого остатка эфиром выделяют еще некоторое количество кислоты, которая после перекристаллизации из воды плавится при той же температуре и весит 48—50 г. Общий выход составляет 320—327 г или 78,4—80,1% теоретического количества.

Фуран-2-карбоновая кислота,  $C_5H_4O_3$ , мол. вес 112,08, представляет собой трудно растворимые в холодной воде, бесцветные листочки (из воды) или иглы (при возгонке) с т. пл. 132—133°; лучше растворяются в горячей воде и спирте, легко—в эфире.

### Примечания

1. Раствор помещают в экстрактор А и доливают его доверху эфиром. В колбу Б наливают 200—250 мл эфира и нагревают ее на песочной бане. Пары эфира проходят через трубку В в холодильник Г, откуда, конденсировавшись, стекают в экстрактор. Содержимое экстрактора все время перемешивается (Д изображает мешалку с ртутным затвором). Время от времени в склянку приливают эфир из воронки Е.

Извлечение фурфуролового спирта продолжается 36—40 часов, до тех пор, пока слой эфира в экстракторе не перестанет окрашиваться; к концу экстракции эфирный слой становится светло-желтоватым.

2. Полученный фурфуроловый спирт растворим в воде и окрашен в светло-желтый цвет. При хранении к нему необходимо добавить в качестве стабилизатора мочевины, в количестве 0,5—1% по весу.

### Другие способы получения

Фуран-2-карбоновая кислота получается окислением фурфурола марганцевоокислым калием<sup>1</sup> и бихроматами щелочных металлов,<sup>2</sup> а также кислородом воздуха в присут-

ствии катализаторов, содержащих окись серебра.<sup>3</sup> Окисление фурфурола,<sup>4</sup> а также 2-пропионилфурана<sup>5</sup> в пирослизевую кислоту производилось и с помощью гипохлорита натрия. Пирослизевая кислота получается из фурфурола, наряду с фурфуроловым спиртом, по реакции Канниццаро, осуществляемой с помощью амида натрия<sup>6</sup> и концентрированных растворов щелочей<sup>7</sup>.

Фурфуроловый спирт может быть получен восстановлением фурфурола амальгамой натрия<sup>8</sup>. Широко применяется каталитическое восстановление фурфурола, осуществляемое в жидкой фазе под давлением, при температурах порядка 130—160° в присутствии медного<sup>9</sup> и медно-хромового<sup>10</sup> катализаторов, содержащих окиси щелочноземельных металлов. Фурфуроловый спирт был получен с выходом 85% восстановлением пирослизевой кислоты алюмогидридом лития.<sup>11</sup> Дисмутация фурфурола, осуществляемая с помощью амида натрия<sup>6</sup> и растворов щелочей,<sup>7</sup> приводит к образованию фурфуролового спирта и пирослизевой кислоты; выход фурфуролового спирта может быть повышен путем проведения перекрестной реакции Канниццаро со смесью фурфурола и формальдегида<sup>12</sup>.

Выше приведена пропись, предложенная Вильсоном<sup>13</sup> и несколько измененная в деталях.

<sup>1</sup> Schwanert, A. **116**, 259 (1866); J. Volhard, A. **251**, 250 (1891); P. F. Frankland, F. W. Aston, J. Chem. Soc. **79**, 515 (1901); E. C. Wagner, J. K. Simons, J. Chem. Education **13**, 270 (1936).

<sup>2</sup> C. D. Hurd, J. W. Garret, E. N. Osborne, J. Am. Chem. Soc. **55**, 1084 (1933).

<sup>3</sup> Американский пат. 2,041,184; С. А. **30**, 45157 (1936); Итальянский патент 439,947; С. А. **44**, 5915c (1950); R. Andrisano, Boll. Sci. Faculta chim. Ind. Bologe **7**, 63 (1949); С. А. **44**, 9404h (1950); Японский патент 1111 (51); С. А. **47**, 3883a (1953).

<sup>4</sup> Японский пат. 1130 (50); С. А. **47**, 2214d (1951).

<sup>5</sup> M. W. Farrer, R. Levine, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1496 (1949).

<sup>6</sup> J. Kasiwagi, Bull. Chem. Soc. Japan **1**, 66 (1926); С. А. **20**, 2491 (1926).

<sup>7</sup> H. Limpricht, A. **165**, 279, 300 (1873); K. Bieler, B. Tollens, A. **258**, 119 (1890); E. Erdmann, Ber. **35**, 1835 (1902); H. Gilman, C. C. Vernon, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2576 (1924).

<sup>8</sup> Schmelz, F. Beilstein, An. Suppl. **3**, 275 (1864—65).

<sup>9</sup> Американский пат. 2,077,409; С. А. **31**, 3944<sup>a</sup> (1937); J. G. M. Bremner, R. K. F. Keeys, J. Chem. Soc. 1068 (1947); Австралийский пат. 135,530 (1949); С. А. **44**, 4932i (1950).

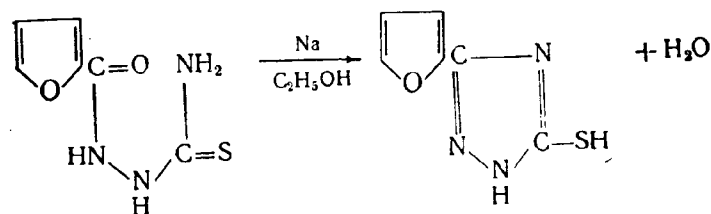
<sup>10</sup> G. Roberti, Ann. chim. applicata **25**, 530 (1935); С. А. **30**, 4165<sup>r</sup> (1936); Американский пат. 2,094,975; С. А. **31**, 8549<sup>a</sup> (1937); 2,400,959; С. А. **40**, 4860<sup>s</sup> (1946); S. Mizuguchi, M. Iwase, J. Chem. Soc. Ind. Japan **46**, 1037 (1943); С. А. **42**, 6353i (1948); K. Truda, S. Yoshida, M. Yamada, Y. Maruya, J. Pharm. Soc. Japan **66**, 58 (1946); С. А. **45**, 6182e (1951); Итальянский пат. 461,821 (1951); С. А. **46**, 2842i (1952).

<sup>11</sup> R. F. Nystrom, W. G. Brown, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2548 (1947).

<sup>12</sup> А. М. Беркенгейм, Т. Ф. Данкова, ЖОХ **9**, 924 (1939).

<sup>13</sup> Сборник „Синтезы органических препаратов“ т. I, стр. 351, ИЛ, Москва, 1949.

### 3-(2'-ФУРИЛ)-5-МЕРКАПТОТРИАЗОЛ-1,2,4,



Предложили: А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян.  
Проверили: О. Л. Мнджоян, Н. А. Бабян.

### Получение

В автоклав емкостью 0,5—1 л помещают раствор метилата натрия, приготовленный из 2,6 г (0,11 г-ат) натрия и 40 мл сухого метилового спирта, 18,5 г (0,1 моля) фурил-2-тиосемикарбазида с т. пл. 203° (см. стр. 60) и 100 мл безводного этилового спирта (примечание). Доведя температуру до 145—150°, нагревают при этой температуре в течение 3 часов.

По охлаждении продукт переносят в стакан и автоклав промывают 100—150 мл 96%-ного спирта, который присоединяют к основному раствору. Раствор фильтруют, полностью отгоняют спирт в вакууме водоструйного насоса и остаток растворяют в 50 мл воды.

Для выделения фурилмеркаптотриазола к водному раствору при помешивании приливают 18—20%-ную соляную кислоту до кислой реакции на конго. Выпавший осадок отсасывают и промывают 30—40 мл воды. Высушенный на воздухе сырой продукт плавится при 263°. Для очистки его растворяют при нагревании в насыщенном растворе углекислого натрия (около 200—250 мл), фильтруют и по охлаждении, помешивая, осаждают 18—20%-ной

соляной кислотой. Выделившийся продукт отсасывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат на воздухе; т. пл. 272—273°.

Выход 14—15 г или 83,8—89,8% теоретического количества.

3-(2'-Фурил)-5-меркаптотриазол-1,2,4,  $C_6H_5ON_3S$ , мол. вес 167,20,—бесцветное мелкокристаллическое вещество, не растворимое в воде, эфире и бензоле; мало растворимо в холодных, лучше — в горячих метиловом и этиловом спиртах и ацетоне.

### Примечания

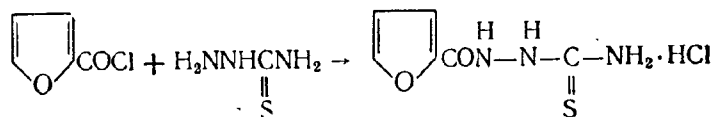
Вместо этилового спирта можно применять такое же количество сухого метилового спирта.

### Другие способы получения

3-(2'-Фурил)-5-меркаптотриазол-1,2,4 был получен только описанным выше способом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, ДАН Арм. ССР 17, 167 (1953).

### ФУРОИЛ-2-ТИОСЕМИКАРБАЗИД



Предложили: А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян.  
Проверили: Н. А. Бабинян, С. С. Манучарян.

### Получение

В круглодонной четырехгорлой колбе емкостью 300 мл, снабженной мешалкой с ртутным затвором, капельной во-

ронкой, термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубочкой, в течение 20—25 минут кипятят 28 г (0,22 моля) солянокислого тиосемикарбазида с 150 мл сухого пиридина. Содержимое колбы при перемешивании охлаждают льдом и солью до —7°, —5° и по каплям приливают 26,1 г (0,2 моля) хлорангидрида фуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 89—90°/32 мм (см. стр. 68), с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше —3°, —2° (примечание 1); на прибавление всего количества хлорангидрида требуется 1,5—2 часа. По окончании прибавления, не удаляя бани, перемешивание продолжают еще 4 часа (температура постепенно повышается до комнатной) и затем оставляют на ночь.

Образовавшуюся смесь фуроилтиосемикарбазида и хлоргидрата пиридина отсасывают и тщательно отжимают. Для возможно полного удаления пиридина (примечание 2) фильтр переносят в стакан и несколько раз тщательно перетирают со свежими порциями сухого эфира, снова отсасывают и промывают эфиром. От фильтрата отгоняют эфир и пиридин сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме водоструйного насоса. Прибавив к остатку 10 мл ледяной воды, отсасывают осадок и промывают его эфиром.

Выделенный из фильтрата продукт присоединяют к основной массе, высушивают и для удаления хлоргидрата пиридина промывают 30—35 мл ледяной воды. Снова отсасывают, отжимают и высушивают на воздухе; получают сырой продукт, плавящийся при 180°. Для очистки фуроил-2-тиосемикарбазид перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты; отфильтрованный и отжатый продукт промывают на фильтре двумя порциями эфира по 25 мл и сушат на воздухе; т. пл. чистого вещества 203°.

Выход 18,5—20,5 г или 50—55,4% теоретического количества.

Фуроил-2-тиосемикарбазид,  $C_6H_7O_2N_3S$ , мол. вес 185,15—почти бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в

воде, спирте, пиридине и уксусной кислоте; нерастворимо в эфире и бензоле.

### Примечания

1. Повышение температуры выше  $-3^{\circ}$ ,  $-2^{\circ}$  приводит к осмолению, сильно снижающему выход.

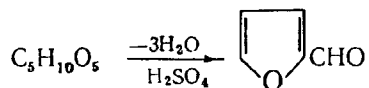
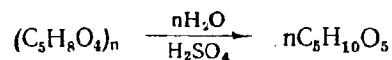
2. Пиридин следует полностью удалить, так как при дальнейшей обработке остатка ледяной водой, при наличии свободного пиридина, некоторая часть основного продукта растворяется в смеси пиридин-вода.

### Другие способы получения

Фуриол-2-тиосемикарбазид был получен только описанным выше способом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, ДАН Арм. ССР 17, 168 (1953).

### ФУРФУРОЛ



Проверили: Г. Т. Татсвоян, Н. М. Дивзян

### Получение

Прибор для получения фурфурола показан на рис. 4. Пятилитровая круглодонная колба А с помощью корковой пробки соединена с воздушным холодильником Б, представляющим собой трубку диаметром 1,8 см и длиной 50 см.

На расстоянии 15 см от нижнего конца к трубке Б припаян изогнутый книзу боковой отросток В. Изогнутый верхний конец трубки Б соединен с наклонным холодильником. К концу холодильника присоединен длинный аллонж с открытым боковым отростком. Конец аллонжа доходит до дна перегонной колбы емкостью 250—300 мл, служащей приемником. В приемник помещают 80—100 мл перегнанного хлороформа. Отводная трубка перегонной колбы, которая должна быть расположена на несколько сантиметров выше отростка В, соединена с этим отростком каучуковой трубкой, через которую при перегонке фурфурола водный слой должен стекать обратно в колбу А. Гидравлический затвор, образующийся в каучуковой трубке ниже отростка, препятствует прохождению паров из колбы А в приемник через каучуковую трубку.

В колбу А помещают 750 г почерых кукурузных початков, очищенных от зерен и измельченных до величины горошин, 1 кг поваренной соли и 2,5 л 10%-ной серной кислоты. Смесь тщательно взбалтывают, колбу А присоединяют к описанному выше прибору и помещают ее в глубокую песочную баню с хорошим обогревом; отгонка образующегося фурфурола должна производиться быстро (примечание).

Отгоняющийся с паром фурфурол собирается в хлороформном слое. Перегонку прекращают после того, как уровень хлороформа в приемнике перестанет повышаться, на что требуется около 7—10 часов. Хлороформенный раствор фурфурола отделяют от водного слоя, промывают его разбавленной щелочью, затем водой и сушат над прокаленным сернокислым натрием.

Большую часть хлороформа отгоняют из колбы с небольшим дефлегматором. Остаток его отгоняют в вакууме, после чего перегоняют фурфурол, нагревая колбу на масляной бане, температура которой не должна превышать  $130^{\circ}$ . После нескольких мл головного погона собирают чистый, бесцветный фурфурол, перегоняющийся при  $70-72^{\circ}/25 \text{ мм}$ . Выход 78—80 г.

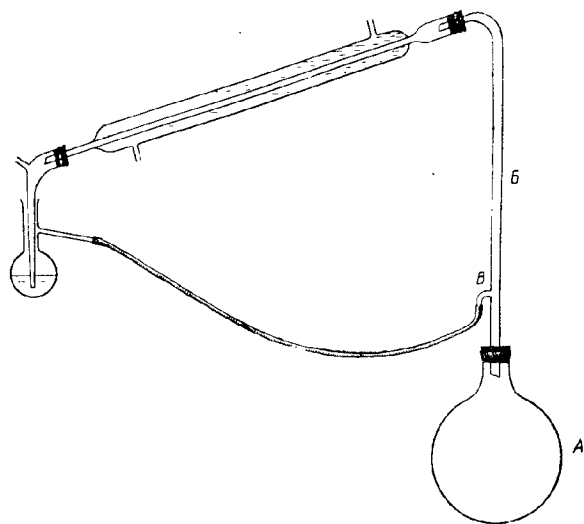


Рис. 4

Фурфурол,  $C_5H_4O_2$ , мол. вес 96,08, — мало растворимая в воде, легко растворяющаяся в спирте и эфире бесцветная жидкость со своеобразным запахом; т. пл. —  $36^\circ$ , т. кип.  $161-162^\circ/760$  мм;  $d_4^{20}$  1,1594;  $n_D^{20}$  1,5260. При хранении окрашивается в темный цвет и постепенно осмоляется.

#### Примечания

Для того, чтобы ускорить перегонку фурфурола, рекомендуется прикрыть открытые части колбы А и обмотать воздушный холодильник В асбестом.

#### Другие способы получения

Фурфурол может быть получен с высокими выходами действием соляной и бромистоводородной кислот на ксило-

зу и другие пентозы<sup>1</sup>. Доступным источником фурфурола является растительное сырье, содержащее пентозаны, как-то: кочерыжки кукурузных початков, некоторые виды древесины, шелуха и солома овса, риса и др. злаков, волокна конопли, сердцевина выжато́го сахарного тростника и т. д. Гидролиз пентозанов и отгонка образующегося фурфурола производится нагреванием растительного материала с разбавленной соляной или серной кислотой; реже используются азотная и фосфорная кислоты. Обширная литература по получению фурфурола рассматривается в некоторых обзорных статьях, опубликованных за последние годы<sup>2</sup>.

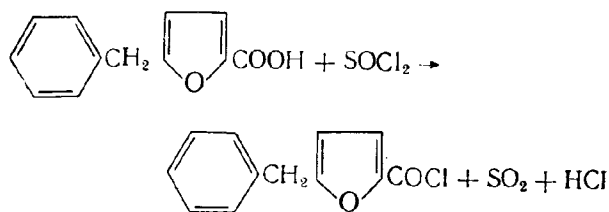
Выше приведена пропись, предложенная Р. Адамсом и Ф. Фохризом<sup>3</sup>, несколько измененная в деталях.

<sup>1</sup> W. E. Stone, D. Lotz, Ber. **24**, 3019 (1891); I. J. Duncan, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **15**, 162 (1943); G. A. Adams, A. E. Castagne, Can. J. Research **26**, B 309 (1948).

<sup>2</sup> A. V. Vacek, Angew. Chem. **54**, 463 (1941); H. J. Brownlee, C. S. Miner, Ind. Eng. Chem. **40**, 201 (1948); E. Lemaire, Industrie chimique **36**, 116, 138 (1949); S. Wolf, Faserforsch. Textiltech. **4**, 199 (1953).

<sup>3</sup> Сборник „Синтезы органических препаратов“ т. I, стр. 454, ИЛ, Москва, 1949.

### ХЛОРАНГИДРИД 5-БЕНЗИЛФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: В. Г. Африкян, А. А. Дохикян.  
Проверили: Г. Т. Татевосян, Н. М. Диванян.

#### Получение

Реакция проводится в круглодонной колбе емкостью 200 мл, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. Для улавливания выделяющихся при реакции газов конец хлоркальциевой трубки соединен со склянкой Тищенко, содержащей раствор щелочи. В колбу помещают 20,2 г (0,1 моля) 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 104—105° (см. стр. 11), растворенной в 50 мл сухого бензола, и приливают раствор 14,5 г (0,12 моля) свежеперегнанного хлористого тионила в 30 мл бензола.

Смесь кипятят на водяной бане в течение 4 часов, после чего отгоняют при уменьшенном давлении (водоструйный насос) избыток хлористого тионила и бензол. Остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 153—155°/2 мм.

Выход 17,8—19,0 г, что составляет 80,9—86,3% теоретического количества.

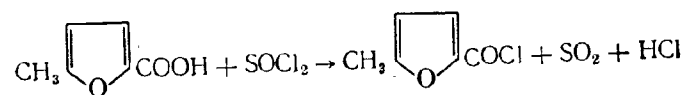
Хлорангидрид 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ , мол. вес 220,65, — светло-желтая жидкость с резким запахом;  $d_4^{20}$  1,2306;  $n_D^{20}$  1,5835.

### Другие способы получения

Хлорангидрид 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты был получен только описанным выше способом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян, ДАН Арм. ССР 17, 169 (1953).

### ХЛОРАНГИДРИД 5-МЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян.  
Проверили: Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбальян.

#### Получение

Реакцию проводят в круглодонной колбе, емкостью 100 мл, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. Для улавливания выделяющихся при реакции хлористого водорода и сернистого ангидрида конец хлоркальциевой трубки соединяют со склянкой Тищенко, содержащей раствор щелочи. В колбу помещают раствор 12,6 г (0,1 моля) 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 108—109° (см. стр. 42) в 40 мл сухого бензола и приливают 13,1 г (0,11 моля) свежеперегнанного хлористого тионила, растворенного в 30 мл сухого бензола.

Смесь кипятят на водяной бане в течение 4—5 часов, после чего избыток хлористого тионила и бензол отгоняют под уменьшенным давлением (водоструйный насос). Остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 91—92°/35 мм. Отгонянное вещество при стоянии полностью кристаллизуется; т. пл. 30—33 (примечание).

Выход 12,6—13,3 г или 87,5—92,3% теоретического количества.

Хлорангидрид 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты,  $C_5H_5O_2Cl$ , мол. вес 144,56, — игольчатые кристаллы с желтоватым оттенком и резким запахом.

### Примечания

Хлорангидрид 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты обладает слезоточивыми свойствами; поэтому, работая с ним, следует соблюдать необходимые меры предосторожности.

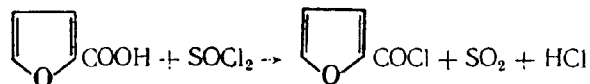
### Другие способы получения

Хлорангидрид 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты получался взаимодействием кислоты с треххлористым или пятихлористым фосфором<sup>1</sup>. С более высокими выходами хлорангидрид образуется при использовании хлористого тионила<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Н. В. Hill, C. R. Sanger, Am. Chem. J. **20**, 171 (1898).

<sup>2</sup> А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, ДАН Арм. ССР **17**, 169, (1953); J. R. Willard, C. S. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. **75**, 237 (1953).

### ХЛОРАНГИДРИД ФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложил: А. Л. Миджоян.

Проверили: В. Г. Африкян, М. Т. Григорян.

### Получение

В круглодонную колбу емкостью 300 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 56 г (0,5 моля) фуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 128—132° (см. стр. 54) и 100 мл сухого бензола, после чего приливают раствор 71,5 г (0,6 моля) свежеперегнанно-

го хлористого тионила в 50 мл бензола. Верхний конец хлоркальциевой трубки соединяют со склянкой Тищенко, содержащей раствор щелочи и служащей для поглощения выделяющихся при реакции хлористого водорода и сернистого ангидрида.

Смесь кипятят на водяной бане в течение 10—12 часов, после чего отгоняют при уменьшенном давлении (водоструйный насос) избыток хлористого тионила и бензол. Остаток перегоняют в вакууме при 89—90°/32 мм.

Выход 59,4—60 г или 91,1—92,0% теоретического количества.

Хлорангидрид фуран-2-карбоновой кислоты,  $C_5H_5O_2Cl$ , мол. вес 130,53, — бесцветная слезоточивая жидкость с т. кип. 66°/10 мм, 170—173°/760 мм.

### Другие способы получения

Хлорангидрид фуран-2-карбоновой кислоты был получен нагреванием кислоты с пятихлористым фосфором до 160° в отсутствии растворителя<sup>1</sup>; более высокие выходы хлорангидрида получаются при проведении реакции в растворителе; в качестве последнего был использован хлороформ<sup>2</sup>. Имеется патентное указание о получении хлорангидрида взаимодействием пиросульфовой кислоты с избыточным количеством фосгена под давлением и при температурах до 100°<sup>3</sup>. Удобный способ получения хлорангидрида пиросульфовой кислоты заключается в действии избытка хлористого тионила на кислоту в бензольной среде<sup>4</sup>.

Наиболее высокие выходы хлорангидрида фуран-2-карбоновой кислоты получаются по приведенной выше прописи<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> Lies-Podart, С. г. **43**, 393 (1856); А. **100**, 327 (1856).

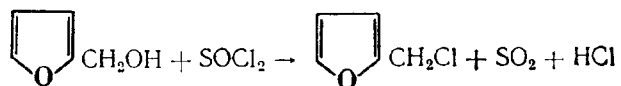
<sup>2</sup> P. F. Frankland, F. W. Aston, J. Chem. Soc. **79**, 516 (1901); G. Chavanne, С. г. **134**, 1439 (1902).

<sup>3</sup> Канадский пат. 373.516 (1938); С. А. **32**, 5003<sup>1</sup> (1938).

<sup>4</sup> E. Baum, Ber. **37**, 2951 (1904); N. N. Maxim, Bull. soc. chim. Romania **12**, 33 (1930); С. А. **25**, 513<sup>9</sup> (1931); W. W. Hartman, J. B. Dickey, Ind. Eng. Chem. **24**, 151 (1932).

<sup>5</sup> А. Л. Миджоян, ЖОХ **16**, 751 (1946)

## ХЛОРИСТЫЙ ФУРФУРИЛ



Проверили: Г. Т. Татевосян, С. П. Экмеджян.

### Получение

В полулитровую четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой, термометром и хлоркальциевой трубкой, помещают 46,2 г (0,47 моля) свежеперегнанного фурфурилового спирта с т. кип. 75—77°/15 мм (см. стр. 54). При умеренном перемешивании приливают 44,7 г (0,56 моля, 20%-ный избыток) предварительно высушенного едким кали и перегнанного пиридина, а затем 50 мл сухого эфира. Колбу охлаждают смесью льда и соли, и при температуре —8°, —10° начинают при интенсивном перемешивании по каплям прибавлять раствор 61,7 г (0,5 моля, 10%-ный избыток) перегнанного, бесцветного хлористого тионила в 50 мл сухого эфира.

Раствор хлористого тионила прибавляют со скоростью 10 мл в 25—30 минут; при этом температура реакционной смеси постепенно повышается. Охлаждение колбы регулируют так, чтобы температура смеси до самого конца опыта не превышала 2—3°. Вскоре после начала приливания хлористого тионила выделяется маслянистый слой, который вследствие перемешивания образует эмульсию. К концу опыта маслянистый слой кристаллизуется в липкий осадок светло-коричневого цвета, в дальнейшем принимающий зеленовато-черную окраску. Частицы осадка, сливаясь друг с другом, образуют большие комки, которые иногда осаживают мешалку. В этих случаях выключают мешалку, снимают хлоркальциевую трубку и с помощью толстой стеклянной палочки разламывают и растирают крупные комки,

после чего снова вставляют хлоркальциевую трубку и продолжают перемешивание смеси и приливание хлористого тионила. После прибавления всего раствора хлористого тионила смесь продолжают перемешивать еще около получаса.

Для извлечения продукта реакции удаляют хлоркальциевую трубку, с помощью стеклянной палочки очищают от осадка некоторую часть объема колбы и плотно вставляют пробку с сифонной трубкой, доходящей почти до дна колбы. Длинный конец сифонной трубки погружают в коническую колбу емкостью в 0,5 литра. С помощью резиновой груши через капельную воронку создают в колбе небольшое давление, благодаря чему жидкость заполняет сифонную трубку и переливается в коническую колбу. Затем извлекают сифонную трубку, вливают в колбу 50 мл сухого эфира, перемешивают в течение 5—10 минут, очищают с помощью стеклянной палочки пространство для сифонной трубки и снова сифонируют жидкость в тот же приемник. Экстрагирование эфиром производят трижды, причем при последней экстракции колбу вынимают из охлаждающей бани.

Эфирный раствор продукта реакции помещают в ледяную баню и к нему при помешивании небольшими порциями приливают 50 мл 50%-ного раствора едкого кали, охлажденного ледяной водой. При перемешивании смеси выделяется пристающая к стенкам колбы липкая смола. Светло-желтый эфирный раствор отделяют от водного слоя и высушивают обезвоженным углекислым натрием. Общий объем эфирного раствора составляет 225—230 мл (примечание 1).

Для каждой перегонки берется 75 мл эфирного раствора (примечание 2). Перегонка производится из колбы Клайзена емкостью в 25—30 мл, соединенной с небольшим холодильником (примечание 3). Воздух, поступающий через капилляр в перегонную колбу, предварительно пропускается через трубку с натровой известью. Эфирный раствор вливается в колбу небольшими порциями и эфир отгоняется в вакууме на холоду. После отгонки всего эфира от 75 мл раствора

в колбе остается желто-коричневая жидкость. При нагревании на водяной бане перегоняется бесцветная жидкость, кипящая при 49—50°/27 мм. В колбе остается небольшое количество осмолившегося вещества.

Выход 7,2—7,5 г или 39,4—41% теоретического количества (считая на 1/3 взятого количества фурфурилового спирта).

Хлористый фурфурил, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>OCl, мол. вес 116,55, — растворяющаяся в органических растворителях и нерастворимая в воде бесцветная жидкость; т. кип. 49,1—49,4°/26 мм, 54—54,4°/33 мм; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1783; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4941. Вскоре после перегонки начинает мутнеть, затем принимает темную окраску и осмoleвается (примечание 4).

### Примечания

1. Для проведения дальнейших реакций с хлористым фурфурилом обычно используют эфирный раствор этого вещества без его предварительной перегонки. Раствор, полученный по приведенной прописи, содержит около 13—13,5 весовых процентов хлористого фурфурила.

2. Хлористый фурфурил — неустойчивое, в отсутствие растворителя быстро осмoleющееся вещество. Его перегонка может быть осуществлена только при соблюдении особых мер предосторожности, исключающих длительное нагревание и доступ влаги и следов кислоты. Перегонка больших количеств эфирного раствора, требующая более длительного нагревания вещества, приводит к значительному снижению выхода вследствие осмoleния, происходящего при нагревании.

3. Перегонная колба, холодильник и приемник, в качестве какового может быть использована небольшая перегонная колба, должны быть тщательно промыты раствором щелочи, затем водой и дистиллированной водой и хорошо высушены при 100—130°.

4. Перегранный хлористый фурфурил не может быть сохранен даже в запаянных ампулах; его следует использовать в синтезе непосредственно после перегонки.

### Другие способы получения

Эфирный раствор хлористого фурфурила был приготовлен действием хлористого тионила на охлажденный раствор фурфурилового спирта в эфире<sup>1</sup>; полученный этим путем раствор содержит около 10% хлористого фурфурила. Вместо хлористого тионила был использован и хлористый водород в присутствии карбида кальция, являвшегося дегидратирующим агентом<sup>1</sup>; в этом случае содержание хлористого фурфурила в полученном растворе не превышает 5%. Было предложено применять в качестве растворителя вместо эфира хлороформ<sup>2</sup>.

Однако из полученных этими способами растворов хлористый фурфурил не может быть выделен в чистом состоянии. Его можно выделить из раствора только при условии полного отсутствия следов свободной кислоты, что достигается проведением реакции в присутствии пиридина.

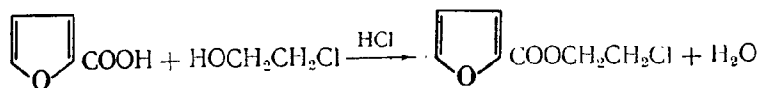
Приведенная выше пропись предложена В. Р. Кирнером<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> H. Gilman, C. C. Vernon, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2576 (1924).

<sup>2</sup> O. Moldenhauer, G. Trautman, R. Pflugger, H. Döser, A. **580**, 130 (1953).

<sup>3</sup> W. R. Kirner, J. Am. Chem. Soc. **50**, 1955 (1928), T. Reichstein, Ber. **63**, 751 (1930).

### β-ХЛОРЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян.  
Проверили: О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян.

### Получение

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы, помещают 22,4 г (0,2 моля) фуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 128—132° (см. стр. 54) и 98 г (1,2 моля) этиленхлоргидрина.

Смесь нагревают на масляной бане до кипения и в течение 5—6 часов пропускают в кипящий раствор через промывную склянку с концентрированной серной кислотой быстрый ток хлористого водорода. Затем охлажденную до комнатной температуры смесь сливают в колбу, содержащую 150 *мл* воды, отделяют выделившийся маслянистый слой, а водный экстрагируют двумя порциями эфира по 50 *мл* каждая. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают 20 *мл* 5%-ного раствора углекислого натрия, затем водой и высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме при 126—128°/10 *мм*.

Выход 25,1—25,4 г или 71,9—72,7% теоретического количества.

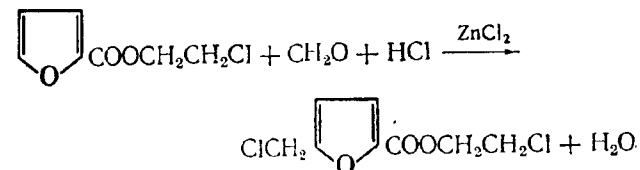
β-Хлорэтиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$ , мол. вес 174,59, бесцветная жидкость, нерастворимая в воде и растворяющаяся в обычных органических растворителях;  $d_4^{20}$  1,2817;  $n_D^{20}$  1,5040.

### Другие способы получения

β-Хлорэтиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты был получен только этерифицированием кислоты этиленхлоргирином по приведенной выше прописи<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян, ДАН Арм. ССР **17**, 170 (1953).

### β-ХЛОРЕТИЛОВЫЙ ЭФИР 5-ХЛОРМЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян.  
Проверили: О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян.

### Получение

В круглодонную четырехгорлую колбу емкостью 200 *мл*, снабженную мешалкой, стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы, термометром и газоотводной трубкой, помещают 17,4 г (0,1 моля) β-хлорэтилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 126—128°/10 *мм* (см. стр. 74), 4,5 г (0,15 моля в пересчете на формальдегид) параформальдегида, 40 *мл* сухого хлороформа и 3,4 г (0,025 моля) безводного хлористого цинка.

Пустив в ход мешалку, пропускают в реакционную смесь через промывную склянку с концентрированной серной кислотой быстрый ток хлористого водорода; при этом

температура реакционной смеси постепенно повышается. Реакцию нужно вести при температуре, не превышающей 24—26° (примечание 1), что достигается охлаждением колбы водой. Конец реакции определяют переходом в раствор всего количества параформальдегида; к этому моменту реакционная смесь окрашивается в темно-красный цвет и само-разогревание постепенно прекращается. Продолжительность реакции 2—2,5 часа.

Смесь сливают в колбу, содержащую 150 мл воды, отделяют нижний маслянистый слой, а водный экстрагируют двумя порциями хлороформа по 30 мл, которые присоединяют к основному хлороформеиному раствору. Раствор промывают двумя порциями воды по 50 мл и высушивают хлористым кальцием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 145—146°/2 мм.

Выход 17,6—17,8 г или 78,9—79,8% теоретического количества.

$\beta$ -Хлорэтиловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты,  $C_8H_8O_3Cl_2$ , мол. вес 223,06 — густая, малоподвижная жидкость, хорошо растворимая в обычных органических растворителях и нерастворимая в воде (примечание 2);  $d_4^{20}$  1,3571;  $n_D^{20}$  1,5310.

### Примечания

1. Указанная в тексте температура является оптимальной; при более низких температурах реакция протекает очень медленно, а при более высоких имеет место осмоление, сильно сказывающееся на выходе.

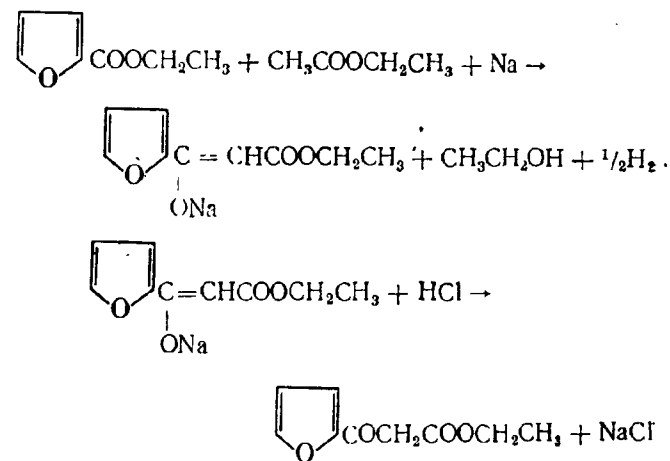
2.  $\beta$ -Хлорэтиловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты при попадании на кожу лица и рук вызывает раздражение и зуд; поэтому все работы по его синтезу следует проводить под тягой.

### Другие способы получения

$\beta$ -Хлорэтиловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты был получен только описанным выше способом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, ДАН Арм. ССР 17, 171 (1953).

### ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ФУРОИЛ-2-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ



Проверили: А. А. Ароян, Г. Л. Шапаян.

### Получение

В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 24,8 г (0,177 моля) свежеперегнанного эти-

лового эфира фуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 33—34° и при перемешивании нагревают на водяной бане до 75—80° (температура бани). При этой температуре добавляют 2 г натриевой проволоки (примечание 1) и постепенно приливают из капельной воронки 8,8 г (9,8 мл) уксусноэтилового эфира (примечание 2).

После растворения натрия температуру бани доводят до 90—95°, снова добавляют 2 г натриевой проволоки и медленно, по каплям, приливают 8,8 г уксусноэтилового эфира. Приблизительно через 20—30 минут содержимое колбы превращается в твердую пасту красного цвета, для растворения которой приливают 50—60 мл абсолютного бензола.

Последовательное прибавление 2 г натриевой проволоки и 8,8 г уксусноэтилового эфира продолжают до тех пор, пока не будет добавлено 12 г (0,52 г-ат) натрия и 52,8 г (0,6 моля) уксусноэтилового эфира, причем каждая новая порция прибавляется только после полного растворения прибавленного ранее натрия. После добавления пятой порции необходимо прилить еще 50—60 мл, а через час после добавления всего указанного количества реагентов—снова 20—30 мл абсолютного бензола.

Нагревание на водяной бане (температура бани 90—95°) и перемешивание продолжают до полного растворения натрия, на что обычно требуется от 8 до 12 часов (примечание 3). По окончании реакции содержимое колбы охлаждают льдом и осторожно разлагают 50—60 мл ледяной воды.

В литровой стакан помещают 250 мл разбавленной соляной кислоты (50 мл концентрированной соляной кислоты : 200 мл воды) и, помещивая жидкость стеклянной палочкой, медленно приливают реакционную смесь, тщательно растирая образовавшиеся комочки вещества палочкой. Прилив еще 15 мл концентрированной соляной кислоты, помещивают до полного исчезновения комков, отделяют бензольный слой, а водный трижды экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному бензольному раст-

вору, сушат над прокаленным сернокислым натрием и, оговорив растворитель, остаток перегоняют в вакууме.

Отделив смесь ацетоуксусного эфира и непрореагировавшего этилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты (около 5—8 г), собирают вещество, переходящее в пределах 119—125°/2 мм. Эту основную фракцию этилового эфира фуруилуксусной кислоты перегоняют вторично из колбы Клайзена с елочным дефлегматором (примечание 4). Выход чистого продукта с т. кип. 123—124°/2 мм составляет 25—27 г или 77,6—83,8% теоретического количества, считая на этиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты.

Этиловый эфир фуруил-2-уксусной кислоты,  $C_9H_{10}O_4$ , мол. вес 182,18—светло-желтая жидкость с т. кип. 142—143°/10° мм, 170/33 мм, растворяющаяся в спирте и эфире и непрорастворимая в воде;  $d_4^{20}$  1,1839;  $n_D^{20}$  1,5050.

## Примечания

1. Вместо натриевой проволоки можно применять тоико нарезанные стружки, что, однако, затрудняет растворение натрия и значительно увеличивает продолжительность реакции. Очень важно, особенно для начала реакции, чтобы поверхность металлического натрия была совершенно свежей.

2. Применяемый уксусноэтиловый эфир должен быть сухим и содержать около 2—3% спирта; продажный уксусноэтиловый эфир следует промыть двойным по объему количеством воды, высушить над плавленым поташем, декантировать и немедленно использовать в синтезе.

3. Иногда, особенно при применении мелко нарезанных кусков натрия, в реакционной массе остаются непрореагировавшие мелкие куски, которые при разложении продукта водой могут воспламениться.

4. Иногда с основным продуктом переходит небольшое количество непрореагировавшего этилового эфира фуран-2-

карбоновой кислоты, кристаллизующегося при стоянии в виде длинных игл. Поэтому рекомендуется производить тщательную фракционировку из колбы с дефлегматором.

### Другие способы получения

Этиловый эфир фурилуксусной кислоты может быть получен с выходом в 68,2% конденсацией уксусноэтилового эфира с метиловым эфиром фуран-2-карбоновой кислоты в присутствии метилата натрия<sup>1</sup>. Описан также способ получения фурилуксусного эфира (выход 70%) нагреванием этил-третичнобутилового эфира фурилмалоновой кислоты с п-толуолсульфокислотой<sup>2</sup>.

Приведенная выше пропись основана на работах Сендерлена<sup>3</sup> и Бергера, Робинсона и Смита<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> E. E. Royals, I. C. Hoppe, A. D. Jordan, A. G. Robinson, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5857 (1951).

<sup>2</sup> D. S. Breslow, E. Baumgarten, Ch. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1286 (1944).

<sup>3</sup> S. S. Sanderlin, Ber. **33**, 492, 1176 (1900).

<sup>4</sup> G. Barger, R. Robinson, L. H. Smith, J. Chem. Soc. 718 (1937).

### ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Алюминий хлористый безводный 22, 38	Бутилфурилкарбинол 45
Алюмогидрид лития 20, 21, 57	Диацетат фурфуrolа 18, 19
Барий хлористый 16	Диэтиламин 28
2-Бензилфуран 12	5-Диэтиламинометилфурил-2-карбинол 20
5-Бензилфуран-2-карбоновая кислота 11, 12, 13, 66	Изобутиловый эфир 5-дибутиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29
Бензилфурилкарбинол 49	Изобутиловый эфир 5-диметиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29
3-(5'-Бензилфурил-2')-5-меркаптогриазол-1,2,4 13, 14, 15	Изобутиловый эфир 5-дипропиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29
5-Бензилфурил-2-тиосемикарбазид 13	Изобутиловый эфир 5-диэтиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29
Бензол 22	Изобутиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты 35
Бром 16	Изобутиловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты 37
Бромбензол 48	Изопропиловый эфир 5-дибутиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29
Бромистый водород 15, 16, 24	Изопропиловый эфир 5-диметиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29
5-Бромфуран-2-карбоновая кислота 15, 16	Изопропиловый эфир 5-дипропиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29
Бутилмеркаптан 26, 27	Изопропиловый эфир 5-диэтиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29
Бутилмеркаптин натрия 26	
Бутиловый эфир 5-дибутиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29	
Бутиловый эфир 5-диметиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29	
Бутиловый эфир 5-дипропиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29	
Бутиловый эфир 5-диэтиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29	
Бутиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты 35	
Бутиловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты 37	

- Изопропиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты 35  
Изопропиловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты 37  
Иод 44, 48
- Кали едкое 52, 70, 71
- Магний 44, 48  
Метил иодистый 36  
Метиловый спирт 14, 34, 35, 59, 60  
Метиловый эфир 5-амилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты 27  
Метиловый эфир 5-амилоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты 33  
Метиловый эфир 5-бензилоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты 33  
Метиловый эфир 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты 11, 22, 23  
Метиловый эфир 5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты 24, 25  
Метиловый эфир 5-бутилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты 26, 27  
Метиловый эфир 5-бутоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты 33  
Метиловый эфир 5-диэтиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 20, 28, 29  
Метиловый эфир 5-изоамилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты 27  
Метиловый эфир 5-изоамиллоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты 33  
Метиловый эфир 5-изобутилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты 27  
Метиловый эфир 5-изобутоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты 33  
Метиловый эфир 5-изопропилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты 27  
Метиловый эфир 5-изопропоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты 33
- Метиловый эфир 5-метилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты 27  
Метиловый эфир 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты 30, 31, 42  
Метиловый эфир 5-метоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты 33  
Метиловый эфир 5-пропилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты 27  
Метиловый эфир 5-пропоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты 32, 33, 47  
Метиловый эфир 5-феноксиметилфуран-2-карбоновой кислоты 33  
Метиловый эфир 5-( $\beta$ -фенэтокси)-метилфуран-2-карбоновой кислоты 33  
Метиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты 24, 34, 35, 36, 38, 80  
Метиловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты 12, 22, 26, 28, 30, 32, 36, 37, 38  
Метиловый эфир 5-этилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты 27  
Метиловый эфир 5-этоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты 33  
2-Метилфуран 39, 40, 41, 43  
5-Метилфуран-2-карбоновая кислота 39, 41, 42, 43, 67, 68  
Метилфурилкарбинол 45
- Натр едкий 11, 29, 39, 40, 41, 42, 51, 52, 54  
Натрий 14, 26, 32, 46, 59, 78, 79  
Натрия метилат 14, 59, 80
- Параформальдегид 24, 36, 37, 38, 75, 76  
Пиридин 61, 62, 70, 73  
Пиридина хлоргидрат 61  
Пироксизевая кислота, см. фуран-2-карбоновая кислота  
Прелл бромистый 44, 45  
Пропиловый спирт 32
- Пропиловый эфир 5-дибутиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29  
Пропиловый эфир 5-диметиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29  
Пропиловый эфир 5-дипропиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29  
Пропиловый эфир 5-диэтиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29  
Пропиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты 35  
Пропиловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты 37  
Пропилфурилкарбинол 44, 45  
5-Пропоксиметилфуран-2-карбоновая кислота 33, 46, 47
- Серная кислота 18, 19, 34, 35, 36, 63, 65, 74, 75  
Сильван, см. 2-метилфуран  
Соляная кислота 12, 14, 16, 22, 28, 35, 42, 47, 55, 59, 60, 65, 78
- Тионил хлористый, см. хлористый тионил  
Тиосемикарбазид 61
- Уксусная кислота 17, 19, 30, 61, 62  
Уксусный ангидрид 18, 19
- Фенилфурилкарбинол 48, 49  
 $\beta$ -Фенилэтилфурилкарбинол 49  
Фосфор красный 16, 17  
Фуран 41, 50, 52, 53  
Фуран-2-карбоновая кислота 16, 17, 34, 35, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 68, 69, 74  
3-(2'-Фурил)-5-меркаптофурил 1,2,4, 59, 60  
Фуран-2-тиосемикарбазид 59, 60, 61, 62  
Фурфуряловый спирт 41, 54, 55, 56, 57, 70, 72
- Фурфурил хлористый, см. хлористый фурфурил  
Фурфурол 18, 19, 41, 44, 45, 48, 49, 52, 54, 57, 62, 63, 64, 65
- Хлорагидрид 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты 66, 67  
Хлорангидрид 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты 67, 68  
Хлорангидрид фуран-2-карбоновой кислоты 35, 61, 68, 69  
Хлористый водород 34, 37, 38, 67, 69, 73, 74, 75  
Хлористый тионил 66, 57, 68, 69, 70, 71, 73,  
Хлористый фурфурил 43, 70, 72, 73  
5-Хлорметилфурфурол 13  
 $\beta$ -Хлорэтиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты 74, 75  
 $\beta$ -Хлорэтиловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты 75, 76, 77
- Циклогексилфурилкарбинол 49  
Цинковая пыль 30, 31  
Цинк хлористый безводный 19, 24, 36, 38, 75
- Этиленхлоргидрид 74, 75  
Этиловый эфир 5-амилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты 27  
Этиловый эфир ацетоуксусной кислоты 79  
Этиловый эфир 5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты 25  
Этиловый эфир 5-бутилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты 27  
Этиловый эфир 5-дибутиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29  
Этиловый эфир 5-диметиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29  
Этиловый эфир 5-дипропиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты 29

Этиловый эфир 5-диэтиламинометил-  
фуран-2-карбоновой кислоты 29  
Этиловый эфир 5-изоамилмеркапто-  
метилфуран-2-карбоновой кисло-  
ты 27  
Этиловый эфир 5-изобутилмеркапто-  
метилфуран-2-карбоновой кисло-  
ты 27  
Этиловый эфир 5-изопропилмеркапто-  
метилфуран-2-карбоновой кисло-  
ты 27  
Этиловый эфир 5-метилмеркаптоме-  
тилфуран-2-карбоновой кислоты 27  
Этиловый эфир 5-метилфуран-2-кар-  
боновой кислоты 31

Этиловый эфир 5-пропилмеркапто-  
метилфуран-2-карбоновой кисло-  
ты 27  
Этиловый эфир уксусной кислоты 78,  
79, 80  
Этиловый эфир фуран-2-карбоновой  
кислоты 17, 35, 78, 79  
Этиловый эфир фурил-2-уксусной  
кислоты 77, 79, 80  
Этиловый эфир 5-хлорметилфуран-2-  
карбоновой кислоты 37  
Этиловый эфир 5-этилмеркаптометил-  
фуран-2-карбоновой кислоты 27  
Этилфурилкарбинол 45

Художественное оформление  
К. ТИРАТУРЯНА

\*

Тех. редактор Л. А. АЗИЗБЕКЯН  
Корректор В. Б. АНДРЕАСЯН

---

ВФ 01320 Заказ 310 Изд. № 1334 РИСО № 389  
Тираж 2000 Сдано в набор 7/VIII—1956 г.  
Подписано к печати 19/II—1957 г. бумага  
60×92<sup>1</sup>/<sub>16</sub>, 5,25 печ. л. Уч.-изд. 4,2 л.  
Цена с переплетом 5 р.

---

Типография Издательства Академии наук  
Армянской ССР, Ереван, ул. Абовяна, 124