

АКАДЕМИЯ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ТОНКОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СИНТЕЗЫ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

ВЫПУСК
II

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР
А.А.МНДЖОЯН

ИЗДАТЕЛЬСТВО АН АРМЯНСКОЙ ССР
ЕРЕВАН 1957

*Печатается по постановлению Редакционно-издательского
совета Академии наук Армянской ССР*

Редакционная коллегия:

*А. А. Ароян, В. Г. Африкян, Н. А. Бабян,
О. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян*

пустая страница

пустая страница

ОТ РЕДАКТОРА

Второй выпуск серии „Синтезы гетероциклических соединений“, подобно первому, содержит материалы по синтезу производных фурана; в нем приводится описание лабораторных методов получения тридцати соединений этого ряда.

При подборе материалов, публикуемых в выпусках настоящей серии, редколлегия стремится дать описание способов получения соединений, часто используемых или могущих быть использованными в качестве промежуточных веществ в дальнейших синтезах. Исходя из этих соображений, в настоящий выпуск включены прописи получения некоторых гомологов фурана (2,3-диметилфуран, 2-бензилфуран), карбонилсодержащих производных (ацетофуран, фурил-акролеин), первичного, вторичного и третичного аминов с фурфуриловым радикалом (фурфурил-амин, фурфурилбензил-амин, фурфурилдиетиламин) и ряда производных фурфурилового спирта, фуранкарбоновых и фурилжирных кислот, а также их эфиров и хлорангидридов, замещенных в фурановом или тетрагидрофурановом кольце углеводородными остатками и радикалами, содержащими различные функции (атомы галоида, амино-, циано-, карбокси-, алкокси- и алкилмеркапто-группы).

При составлении разделов „Другие способы получения“ использовалась литература до 1955 года включительно.

А. Л. МИДЖОЯН

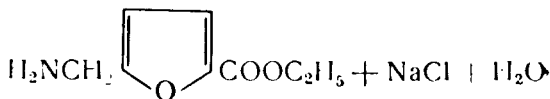
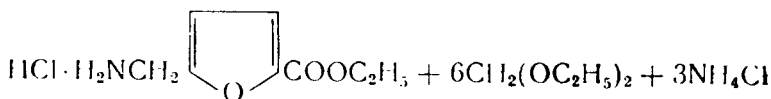
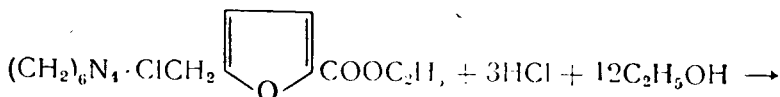
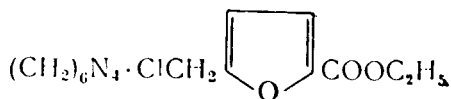
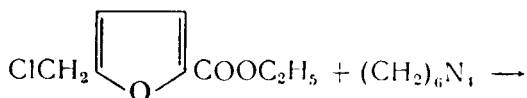
пустая страница

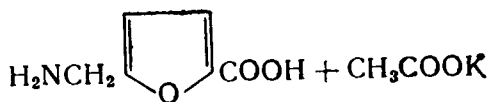
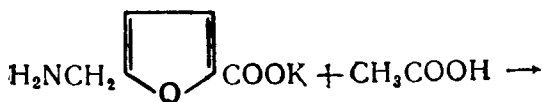
СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
5-Аминометилфуран-2-карбоновая кислота	9
Ацетат 5-бензилфурфурилового спирта	13
Ацетофуран	14
2-Бензилфуран	17
5-Бензилфуроил-2-тиосемикарбазид	19
5-Бензилфурфуриловый спирт	21
Ди-(5-карбоксихурфурил)-сульфид	28
2,3-Диметилфуран	30
4,5-Диметилфуран-2-карбоновая кислота	32
Дифурфурилмочевина	34
Диэтиловый эфир тетрагидрофурфурилмалоновой кислоты	36
Диэтиловый эфир фурфурилиденмалоновой кислоты	40
β -(5-Карбоксихурфурил-2)-пропионая кислота	42
Метилловый эфир 5-метилтетрагидрофуран-2-карбоновой кислоты	45
Метилловый эфир 4-хлорметил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты	47
Метилловый эфир 5-цианметилфуран-2-карбоновой кислоты	50
5-Метилфурфурилловый спирт	53
Фурилакриловая кислота	55
Фурилакroleин	57
2-(Фурил-2')-1,3,4-оксадиазол-5-тиол	60
β -(Фурил-2)-пропионая кислота	64
Фурфуриламин	67
Фурфурилбензиламин	70
Фурфурилдиэтиламин	74
5-Фурфурилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота	76
Фурфурилловый спирт	79
Хлорангидрид 5-бромфуран-2-карбоновой кислоты	82
Хлорангидрид 5-пропоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты	83
Этиловый эфир 5-(α -хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты	85
5-Этилфуран-2-карбоновая кислота	88

пустая страница

5-АМИНОМЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА





Предложили: А. Л. Миджоян, В. В. Довлатян.
 Проверили: А. А. Ароян, Н. Х. Хачатрян.

П о л у ч е н и е

Этиловый эфир 5-аминометилфуран-2-карбоновой кислоты. В двухлитровую четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 56,5 г (0,3 моля) этилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 112—114°/2 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“ I, стр. 37), 46,2 г (0,33 моля) уротропина и 75 мл сухого хлороформа. При перемешивании кипятят смесь на водяной бане в течение 2 часов, после чего к образовавшейся четвертичной соли (примечание 1) прибавляют 380 мл абсолютного спирта и, не прекращая нагревания и перемешивания, пропускают в колбу через промывную склянку с концентрированной серной кислотой быстрый ток хлористого водорода. После насыщения хлористым водородом кипятят смесь в течение 1,5—2 часов, а затем дают ей охладиться до комнатной температуры, отсасывают выпавший хлористый аммоний и из фильтрата сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме водоструйного насоса полностью отгоняют хлороформ, спирт и летучие побочные продукты. Остаток в перегонной колбе при охлаждении превращается в кристаллическую массу, состоящую в основном из хлористоводородной соли этилового эфира 5-аминометилфуран-2-карбоновой кислоты. К образо-

вавшейся соли прибавляют 180—200 мл абсолютного эфира и отсасывают (примечание 2).

Для выделения основания, полученную соль растворяют в 35 мл воды, прибавляют 150 мл бензола и при непрерывном встряхивании и охлаждении холодной водой небольшими порциями добавляют около 30 мл 40%-ного раствора едкого натра. Бензольный слой отделяют от водного, последний экстрагируют двумя порциями бензола по 60 мл и бензольный раствор высушивают прокаленным сернистым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 116—118°/3 мм. Получают 27,4—29,3 г (54,0—57,7% теоретического количества) этилового эфира 5-аминометилфуран-2-карбоновой кислоты в виде бесцветной подвижной жидкости (примечание 3).

Гидролиз. В полулитровую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 20,2 г (0,36 моля) едкого кали, растворенного в 90 мл 95%-ного этилового спирта. К раствору при помешивании небольшими порциями приливают 50,7 г (0,3 моля) свежеперегнанного этилового эфира 5-аминометилфуран-2-карбоновой кислоты. Смесь нагревают на водяной бане в течение 4 часов, после чего к образовавшейся кристаллической массе приливают 225 мл 95%-ного этилового спирта и 90 мл воды (примечание 4). Раствор фильтруют и фильтрат подкисляют 25—30 г ледяной уксусной кислоты. Выделившуюся кислоту отсасывают, несколько раз промывают небольшими порциями спирта и высушивают на воздухе (примечание 5); т. пл. 287—288° (с разложением).

Выход 35,0—36,0 г или 82,7—85,1% теоретического количества.

5-Аминометилфуран-2-карбоновая кислота, $C_6H_7O_2N$, мол. вес 141,13,—белое кристаллическое вещество, умеренно растворимое в воде и не растворимое в спирте, эфире и бензоле; т. пл. оксалата 205° (с разложением).

Примечания

1. Кристаллическую четвертичную соль можно отделить прибавлением 100—120 *мл* сухого хлороформа и фильтрованием. Выход высушенного на воздухе вещества 95,0—97,3%; т. пл. 188—189° (с разложением).

2. Таким путем с 73—77%-ным выходом получается сухая, аналитически чистая хлористоводородная соль этилового эфира 5-аминометилфуран-2-карбоновой кислоты, плавящаяся при 127—128° с размягчением при 125°.

Вещество следует хранить в виде хлористоводородной соли, так как свободное основание при длительном хранении подвергается изменению.

3. Перегонку продукта реакции следует производить сейчас же после удаления бензола, так как при стоянии неперегнанный продукт загустевает и в дальнейшем при попытке перегонки осмоляется.

4. Спирт прибавляется для осаждения растворенной в воде аминокислоты.

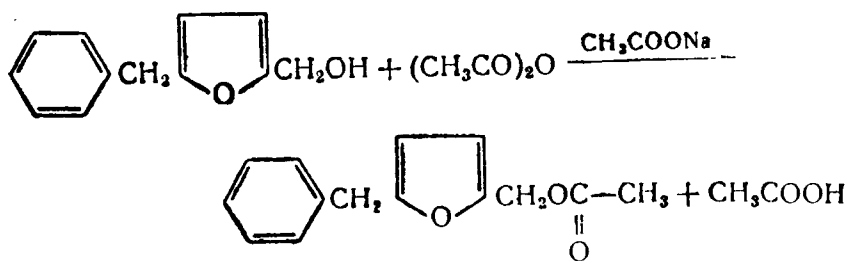
5. Продукт выделяется в практически чистом виде; перекристаллизация из водного спирта не отражается на температуре плавления вещества.

Другие способы получения

5-Аминометилфуран-2-карбоновая кислота была также получена сернокислотным гидролизом этилового эфира 5-N-хлорацетиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты¹. Описанный выше метод обеспечивает получение более чистого продукта с лучшим выходом.

¹ O. Moldenhauer, W. Irion, H. Marwitz, A. 583, 37 (1953).

АЦЕТАТ 5-БЕНЗИЛФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА



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

П о л у ч е н и е

В полулитровую круглодонную колбу с тубусом, снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 22,6 г (0,12 моля) 5-бензилфурфурилового спирта (см. стр. 21), 14 г (0,14 моля) уксусного ангидрида, 5 г (0,06 моля) растертого в порошок безводного уксуснокислого натрия и 80 мл сухого бензола. Пустив в ход мешалку, кипятят реакционную смесь на водяной бане в течение 6 часов. После охлаждения содержимое колбы сливают в стакан, содержащий 100 мл холодной воды, отделяют бензольный слой и для удаления избытка уксусного ангидрида переносят его обратно в реакционную колбу и, прилив 30 мл 5%-ного раствора углекислого натрия, перемешивают полученную смесь при комнатной температуре в течение 2 часов. Бензольный слой отделяют от щелочного раствора, промывают его двумя порциями воды по 50 мл и высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме; отделив около 1 мл начальной фракции, собирают вещество, перегоняющееся при 148—149°/2 мм.

Выход 23,6—24,0 г или 85,5—86,9% теоретического количества.

Ацетат 5-бензилфурфурилового спирта, $C_{14}H_{14}O_3$, мол. вес 230,26,—лимонно-желтая подвижная жидкость, нерастворимая в воде и растворяющаяся в обычных органических растворителях; d_4^{20} 1,1227; n_D^{20} 1,5400.

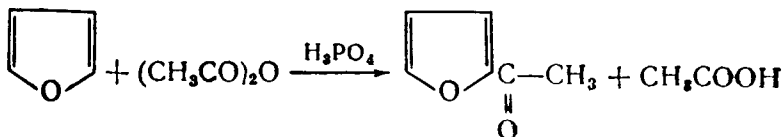
Другие способы получения

Ацетат 5-бензилфурфурилового спирта был получен только описанным выше способом¹.

¹ А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, ДАН АрмССР 25, 201 (1957).

АЦЕТОФУРАН

(Фурил-2-метилкетон)



Проверили: О. Л. Миджоян, А. А. Дохилян.

Получение

В полулитровую четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, термометром и капельной воронкой, помещают 34 г (0,5 моля) фурана с т. кип. 31—34°/745 мм (см. „Синтезы гетероциклических со-

единений“ I, стр. 50) и 51 г (0,5 моля) свежеперегнанного уксусного ангидрида. Пустив в ход мешалку и нагрев смесь до 35°, добавляют из капельной воронки смесь 5 г 85%-ной фосфорной кислоты и 50 г 95%-ного уксусного ангидрида (примечание 1) с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 40°.

После прибавления, поддерживая температуру в пределах 55—60° (примечание 2), продолжают перемешивание еще 1,5 часа, а затем охлаждают смесь ниже 20°, прибавляют 200 мл воды и после получасового стояния экстрагируют тремя порциями бензола по 100 мл каждая. Соединенные бензолные вытяжки промывают 50 мл воды, 10%-ным раствором углекислого калия, снова тем же количеством воды, и высушивают над прокаленным серноокислым натрием. Отгоняют бензол и остаток перегоняют в вакууме из колбы Клайзена с елочным дефлегматором (25 см), собирая фракцию, кипящую при 64—66°/13 мм.

Выход ацетофурана, получаемого в виде бесцветной маслообразной жидкости, составляет 33,2—35 г или 60,4—63,5% теоретического количества (примечание 3).

Ацетофуран, $C_6H_6O_2$, мол. вес 110,11, хорошо растворяется в эфире, бензоле, спирте и ацетоне; плохо растворим в лигроине и воде.

П р и м е ч а н и я

1. Смесь фосфорной кислоты и уксусного ангидрида необходимо приготовить накануне и оставить ее на ночь.

2. Повышение температуры ведет к снижению выхода ацетофурана.

3. При охлаждении льдом ацетофуран кристаллизуется; после перекристаллизации из бензина он плавится при 30—32°. Описанный в тексте продукт достаточно чист для дальнейшего синтетического применения.

Другие способы получения

Ацетофуран образуется при сухой перегонке древесины хвойных пород¹. Он может быть получен взаимодействием нитрила пироглиевой кислоты с магниидомметилом² или хлорангидрида той же кислоты с диметилкадмием³, действием диазометана на фурфурол⁴, пропусканием паров этилового эфира пироглиевой кислоты и уксусной кислоты над оксидом тория при 460°⁵, а также кетонным расщеплением эфира фурилуксусной кислоты, в свою очередь получаемого сложноэфирной конденсацией эфиров пироглиевой и уксусной кислот⁶.

Обычным способом получения ацетофурана является каталитическое ацетилирование фурана, осуществляемое с помощью хлористого ацетила⁷, кетена⁸, уксусной кислоты в присутствии ангидрида трифторуксусной кислоты⁹ и тетраацетоксисилана¹⁰. Наиболее благоприятные результаты получаются при ацетилировании фурана уксусным ангидридом в присутствии кислых катализаторов, в качестве которых используются иод и иодистоводородная кислота¹¹, хлористый цинк¹², фтористый бор и его комплексы¹³, фосфорный ангидрид¹⁴, хлорная кислота¹⁵, а также серная, борная, фосфорная, фосфористая и др. кислоты¹⁶.

Приведенная пропись разработана на основании работы Г. Гартафа и Козака¹⁶.

¹ L. Bouveault, C. r. **125**, 1184 (1897); Bull. Soc. Chim. [3], **25**, 435 (1901); A. W. Goos, A. A. Reiter, Ind. Eng. Chem. **38**, 132 (1946).

² Y. Asahina, Y. Muroyama, Arch. Pharm. **252**, 443 (1914).

³ F. Kipnis, J. Ornfelt, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3948 (1948).

⁴ T. Yabuta, T. Tamura, J. Agr. Chem. Soc. Japan, **19**, 546 (1943); [C. A. **46**, 965b (1952)]; J. Ramonczai, L. Vargha, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2737 (1950).

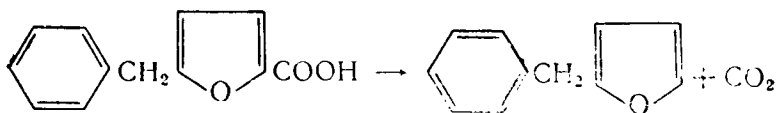
⁵ J. L. A. Webb, J. D. Webb, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2285 (1949).

⁶ L. Bouveault, C. r. **125**, 1186 (1897); Bull. Soc. Chim. [3] **25**, 440 (1901); R. Ciusa, Gazz. Chim. Ital. **52**, 43 (1922); [C. A. **17**, 1478⁹ (1923)].

⁷ T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, **13**, 356 (1930); Я. Л. Гольдфарб, Л. М. Сморгонский, ЖОХ **8**, 1523 (1938).

- ⁸ Американский пат. 2,460,822;2,460,825 (1949); [С. А. 43, 3465а (1949)].
⁹ E. J. Bourne, M. Stacey, J. C. Tatlow, J. M. Tedder, J. Chem. Soc. 718 (1951).
¹⁰ Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, ДАН СССР 86, 337 (1952).
¹¹ H. D. Hartough, A. I. Kosak, J. Am. Chem. Soc. 68, 2639 (1946).
¹² H. D. Hartough, A. I. Kosak, J. Am. Chem. Soc. 69, 1012 (1947).
¹³ J. V. Heid, R. Levine, J. Org. Chem. 13, 409 (1948); H. D. Hartough, A. I. Kosak, J. Am. Chem. Soc. 70, 867 (1948); Американский пат. 2,515,123 (1950); [С. А. 44, 8955d (1950)].
¹⁴ H. D. Hartough, A. I. Kosak, J. Am. Chem. Soc. 69, 3098 (1947).
¹⁵ Американский пат. 2,496,786 (1950); [С. А. 44, 4930в (1950)].
¹⁶ H. D. Hartough, A. I. Kosak, J. Am. Chem. Soc. 69, 3093 (1947)

2-БЕНЗИЛФУРАН



Предложили: А. Л. Миндзян, В. Г. Африкан.
 Проверили: Г. Т. Татевосян, С. П. Экмеджян.

Получение

В двугорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником и термометром, достигающим почти до дна колбы, помещают 40,4 г (0,2 моля) 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 104—105° (см. „Синтезы гетероциклических соединений“ I, стр. 11). При нагревании кислоты уже при 160—165° начинается декарбонирование, протекающее равномерно и с достаточной скоростью при 195—200°; эту температуру поддерживают в течение 3,5—4 часов. К концу температуру повышают

до 205—210° и нагревают еще 25—30 минут. Образовавшуюся жидкость переносят в небольшую колбу Клайзена и ополаскивают реакционную колбу 25—30 мл сухого эфира, который присоединяют к основному продукту. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме при 117—118°/24 мм.

Выход 24,2—25,4 г, что составляет 76,4—80,2% теоретического количества.

2-Бензилфуран, $C_{11}H_{10}O$, мол. вес 158,20, — бесцветная легкоподвижная жидкость, нерастворимая в воде и растворяющаяся в обычных органических растворителях; d_4^{20} 1,0537; n_D^{20} 1,5455. При стоянии вещество желтеет.

Другие способы получения

2-Бензилфуран был получен взаимодействием хлористого фурфурила с фенилмагнийбромидом¹, а также действием фурфуурола на фенилмагнийбромид с последующей дегидратацией вторичного спирта и каталитическим гидрированием продукта дегидратации².

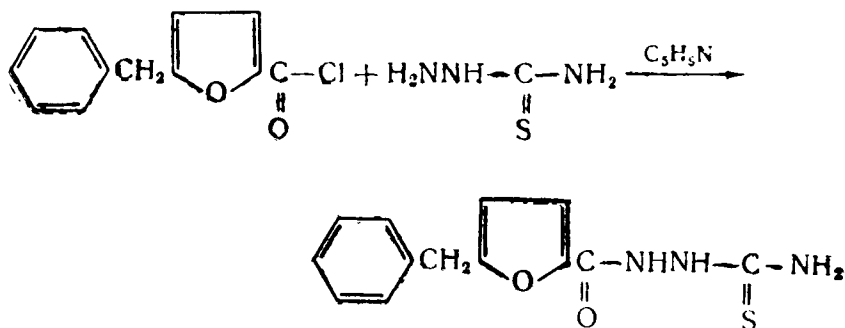
Термическое декарбоксилирование 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты³, не сопровождаемое побочными превращениями, дает высокий выход чистого продукта.

¹ R. Paul. С. г. **200**, 1481 (1935).

² R. Paul. С. г. **202**, 1444 (1936).

³ А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, ДАН АрмССР, **25**, 201 (1957).

5-БЕНЗИЛФУРОИЛ-2-ТИОСЕМИКАРБАЗИД



Предложили: А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян.
 Проверили: Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбальян.

Получение

В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой, хлоркальциевой трубкой и термометром, погруженным в жидкость, помещают 10 г (0,11 моля) тиосемикарбазида и 70 мл сухого пиридина. Смесь при перемешивании охлаждают льдом и солью до -7° , -6° . При этой температуре по каплям приливают 22,1 г (0,1 моля) свежеперегнанного хлорангидрида 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. $153-155/2$ мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“ I, стр. 66) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала -4° , -3° (примечание I). На прибавление всего количества хлорангидрида требуется 1,5—2 часа. По окончании прибавления, не удаляя охлаждающей бани, перемешивание продолжают еще 3—4 часа, пока температура смеси не повысится до комнатной, и оставляют ее на ночь.

Реакционную смесь при помешивании вливают в стакан, содержащий 300 мл ледяной воды; замещенный тиосемикар-

базид оседает на дно в виде масла, которое при стоянии в течение 2—3 часов затвердевает. Вещество отсасывают и тщательно промывают тремя порциями ледяной воды по 50—60 мл каждая. После высушивания на воздухе сырой продукт, плавящийся при 181—182°, весит 22—22,9 г (примечание 2).

Для очистки вещество перекристаллизовывают из 100 мл смеси уксусной кислоты и спирта (1:3) и тщательно промывают осадок 200 мл абсолютного эфира. Выход чистого вещества с т. пл. 190—191° 18,0—18,6 г или 65,4—67,6% теоретического количества.

5-Бензилфурил-2-тиосемикарбазид, $C_{13}H_{13}O_2N_3S$, мол. вес 275,33,—бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в пиридине, уксусной кислоте и, в меньшей степени, в метиловом и этиловом спиртах и ацетоне; вещество нерастворимо в воде, эфире и бензоле.

П р и м е ч а н и я

1. Повышение температуры выше -3° приводит к осмолению, сильно снижающему выход.

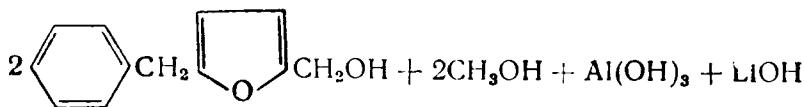
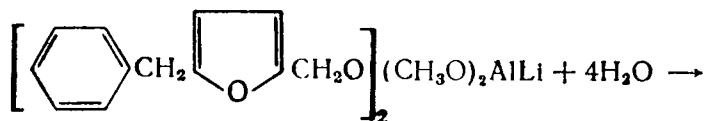
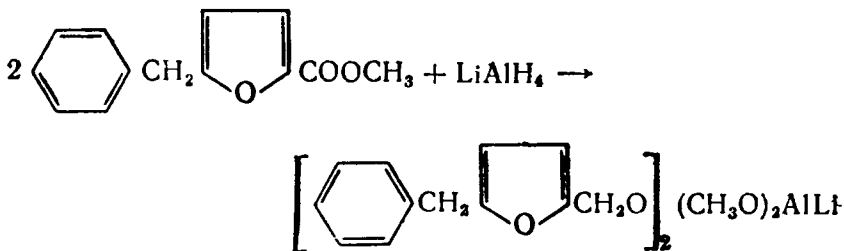
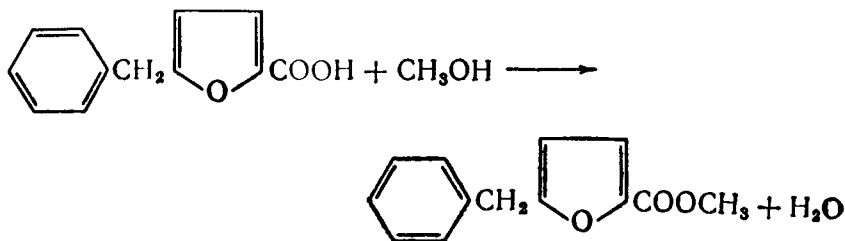
2. Сырой 5-бензилфурил-2-тиосемикарбазид, образующийся с выходом 80—83,2% теоретического количества, вполне пригоден для циклизации в 3-(5'-бензилфурил-2')-5-меркаптотриазол-1,2,4 (см. „Синтезы гетероциклических соединений“ I, стр. 13).

Другие способы получения

5-Бензилфурил-2-тиосемикарбазид был получен только описанным выше способом¹.

¹ А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, ДАН АрмССР, 25, 201 (1957).

5-БЕНЗИЛФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ



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

П о л у ч е н и е

Метилловый эфир 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты. В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы,

помещают раствор 40,4 г (0,2 моля) 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 104—105° (см. „Синтезы гетероциклических соединений“ I, стр. 11) в 200 мл безводного метилового спирта. При перемешивании нагревают на водяной бане и в равномерно кипящий раствор в течение 2,5—3 часов пропускают через промывную склянку с концентрированной серной кислотой быстрый ток хлористого водорода. После охлаждения раствор сливают в колбу, содержащую 500 мл холодной воды, отделяют выделившийся маслообразный продукт, а водный слой экстрагируют тремя порциями эфира по 75 мл каждая. Эфирный экстракт присоединяют к основному продукту, промывают 5%-ным раствором углекислого натрия, затем водой и сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме при 160—162°/3 мм. Выход 38,4—39,8 г или 88,8—89,3% теоретического количества.

5-Бензилфурфуроловый спирт. В литровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают раствор 4,5 г (0,12 моля) алюмогидрида лития в 250 мл эфира (примечание 1). При перемешивании по каплям приливают раствор 21,6 г (0,1 моля) метилового эфира 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты в 150 мл сухого эфира с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел. После окончания прибавления перемешивание продолжают еще в течение одного часа, после чего оставляют реакционную смесь на ночь. На следующий день, при перемешивании осторожно, по каплям приливают 40 мл воды (примечание 2). Содержимое колбы отфильтровывают и фильтр промывают 4 порциями сухого эфира по 80 мл каждая. Соединенные фильтраты высушивают над безводным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 143—145°/2 мм.

Выход 16,2—16,4 г или 86,0—87,1% теоретического количества.

5-Бензилфурфуроловый спирт, $C_{12}H_{12}O_2$, мол. вес 183,22, представляет собой бесцветную, вязкую жидкость, нерастворимую в воде и растворяющуюся в обычных органических растворителях; d_4^{20} 1,1231; p_D^{20} 1,5705. При хранении вещество желтеет.

Примечания

1. Эфирный раствор алюмогидрида лития готовится по способу, разработанному Файнгольтом и сотрудниками¹, взаимодействием гидрида лития с безводным хлористым алюминием. Для обеспечения необходимой скорости реакции гидрид лития должен быть тонко измельчен; измельчение продажного гидрида производится в шаровой мельнице с последующим просеиванием в закрытом сите № 100.

Приготовление эфирного раствора хлористого алюминия. В литровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 106,8 г (0,8 моля) сублимированного хлористого алюминия и при охлаждении колбы водой по каплям прибавляют абсолютный эфир. Первые капли эфира прибавляют очень медленно, так как сначала происходит комплексобразование, сопровождаемое сильным разогреванием. После того как саморазогревание ослабеет, пускают в ход мешалку и ускоряют прибавление эфира; всего прибавляют 450 мл эфира. Образовавшийся в колбе темно-коричневый прозрачный раствор сливают в склянку с притертой пробкой.

Затем в той же колбе готовят несколько более разбавленный раствор хлористого алюминия, необходимый для приготовления затравки; этот раствор готовят так же, как описано выше, из 24 г сублимированного хлористого алюминия и 150 мл абсолютного эфира. Раствор, предназначенный для приготовления затравки, также сохраняют в склянке с притертой пробкой.

Приготовление эфирного раствора алюмогидрида лития. Раствор алюмогидрида лития готовят в четырехгорлой, круглодонной колбе А емкостью 3 литра (см. рис. 1), снабженной мешалкой с ртутным затвором Б, термометром В, доходящим почти до дна колбы, газопроводной трубкой Г, кончающейся несколько ниже основания тубуса и служащей для пропускания азота, капельной воронкой Д и обратным холодильником Е с хлоркальциевой трубкой. До вне-

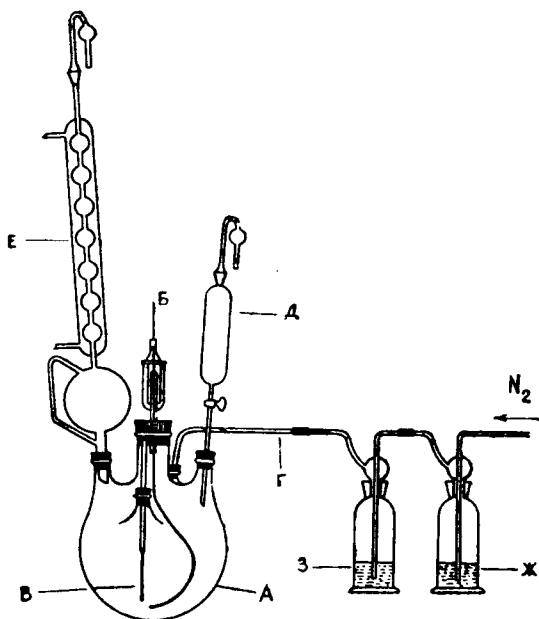


Рис. 1.

сения в колбу первой порции затравки воздух из нее вытесняют азотом, медленный ток которого пропускают через колбу до окончания приготовления раствора алюмогидрида лития; азот, подаваемый из баллона, пропускают сначала через склянку Ж, содержащую концентрированную серную кислоту, а затем через склянку З с абсолютным эфиром.

Для равномерного протекания реакции необходимо с самого начала иметь в колбе затравку—эфирный раствор небольшого количества готового алюмогидрида лития. По предложению Маэ² затравку готовят следующим образом: в плоскодонную колбу емкостью 200 мл помещают 2,1 г измельченного гидрида лития и приливают к нему сначала 30 мл абсолютного эфира, а затем 30 мл эфирного раствора хлористого алюминия, приготовленного для получения затравки. При смешении начинается бурная реакция, длящаяся 0,5—1 минуту, по истечении которой содержимое колбы сливают в реакционную колбу А. Затем так же готовят и сливают в реакционную колбу еще четыре порции затравки; таким образом, на приготовление затравки расходуется 10,5 г гидрида лития и 24 г хлористого алюминия. В колбу вливают еще 300 мл абсолютного эфира, пускают в ход мешалку и после перемешивания в течение 10 минут осторожно подогревают смесь на предварительно нагретой водяной бане, постепенно доводя температуру смеси до 30°. Продержав эту температуру в течение 3—5 минут, дают смеси охладиться до комнатной температуры и, продолжая перемешивание, всыпают в колбу 35,2 г гидрида лития. Затем опять осторожно подогревают на водяной бане до 30° и снова дают смеси охладиться, после чего начинают медленно, по каплям, прибавлять раствор хлористого алюминия; при этом температура постепенно повышается до 27—28°. Если после прибавления первых 15—20 мл раствора хлористого алюминия повышения температуры не наблюдается, прикапывание прекращают и осторожно подогревают смесь на водяной бане до 27—28° (накопление в смеси значительного количества непрореагировавшего хлористого алюминия обычно приводит к быстрой бурной реакции, во время которой происходит частичное выбрасывание реакционной смеси из колбы). Затем снова начинают осторожное прикапывание раствора хлористого алюминия, и если температура смеси (нагретой до 27—28°) при этом не понижается, то это является признаком начавшейся реакции. Прибавление в даль-

нейшем ведут с такой скоростью, чтобы температура поддерживалась в пределах 27—29°; в этих условиях прибавление всего заготовленного раствора хлористого алюминия требует около 3,5—4 часов. По окончании прибавления, продолжая перемешивание, дают смеси охладиться до комнатной температуры, затем осторожно нагревают ее, постепенно доводя температуру до 30°, поддерживают эту температуру в течение 30 минут, снова дают охладиться, прекращают перемешивание и оставляют смесь на ночь. На следующий день осторожно декантируют эфирный раствор с осадка в градуированную узкую склянку с притертой пробкой. К осадку в колбе, состоящему из хлористого лития и избытка гидрида лития, приливают 150 мл абсолютного эфира, хорошо перемешивают, дают отстояться и снова декантируют эфир в ту же склянку. После промывания осадка еще двумя порциями абсолютного эфира по 150 мл в склянке получается 1200—1250 мл эфирного раствора, содержащего 21,5—22,5 г алюмогидрида лития (57,7—60,3% теоретического количества из расчета на взятое в реакцию количество хлористого алюминия).

Осадок, оставшийся в реакционной колбе, уничтожают путем осторожного внесения его небольших количеств в большой объем воды.

При стоянии раствора мелкие частицы, перешедшие в виде мути при декантации эфира, оседают; при использовании алюмогидрида лития осторожно сливают из склянки в измерительный цилиндр нужный объем раствора.

При восстановлении больших количеств веществ, в целях уменьшения объема реакционной смеси, раствор алюмогидрида лития может быть сконцентрирован путем отгонки большей части (до 5/6 объема) эфира.

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

Другие способы получения

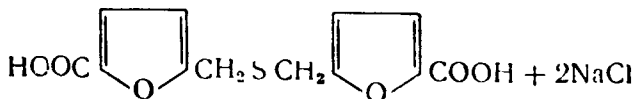
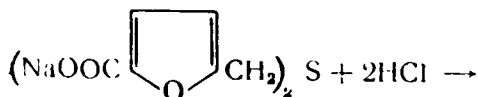
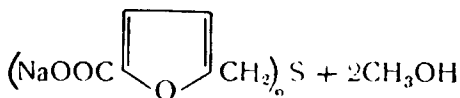
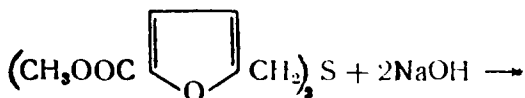
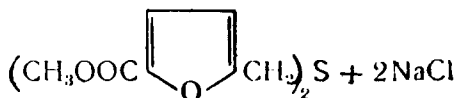
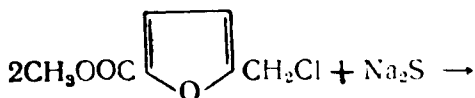
5-Бензилфурфуриловый спирт был получен только описанным выше способом³.

¹ A. E. Finholt, A. L. Bond, H. J. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1199 (1947).

² J. Mahe, J. Rollet, A. Wileemart, Bull. Soc. Chim. 481 (1949).

³ А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, ДАН АрмССР **25**, 201 (1957).

ДИ-(5-КАРБОКСИФУРФУРИЛ)-СУЛЬФИД



Предложили: А. Л. Мнджоян, С. Г. Агбальян.
Проверили: В. Г. Африкян, Э. А. Маркарян.

П о л у ч е н и е

Ди-(5-карбметоксифурфурил)-сульфид. К находящемуся в литровой колбе раствору 130,8 г (0,75 моля) метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 114—116°/3 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“ I, стр. 36) в 300 мл метилового спирта при помешивании, в течение 1 часа по каплям прибавляют раствор

100 г (0,42 моля) кристаллического сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) в 150 мл воды; при этом температура реакционной смеси повышается до 50—55°. Через некоторое время на дне колбы образуется маслянистый слой, постепенно затвердевающий. По истечении одного часа осадок отсасывают, промывают водой и высушивают; вес неочищенного продукта 96,0—100,5 г. После перекристаллизации из 600 мл этилового спирта получают 82,5—84,5 г (70,9—72,7% теоретического количества) чистого вещества с т. пл. 113°.

Гидролиз. В полулитровую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, помещают 62 г (0,2 моля) ди-(5-карбокситетрагидрофурил)-сульфида и раствор 20 г (0,5 моля) едкого натра в 180 мл воды. Смесь при перемешивании нагревают на кипящей водяной бане 3 часа, после чего охлажденный до комнатной температуры щелочной раствор промывают небольшим количеством эфира и подкисляют разбавленной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выпавшую кислоту отсасывают, несколько раз промывают водой и высушивают на воздухе; вес сырого продукта 52,5—55,5 г.

Для очистки кислоту растворяют в 1 литре кипящего этилового спирта и полученный раствор медленно приливают к 3 литрам воды; осаждаются мелкие кристаллы, которые отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе; т. пл. 220°.

Выход 45,5—48,0 г или 80,6—85,0% теоретического количества.

Ди-(5-карбокситетрагидрофурил)-сульфид, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}$, мол. вес 282,28, представляет собой почти бесцветные чешуйчатые кристаллы, нерастворимые в воде и растворяющиеся в горячих метиловом и этиловом спиртах.

Другие способы получения

Ди-(5-карбокситетрагидрофурил)-сульфид был получен с выходом 42,5%, наряду с его диметиловым эфиром, взаимо-

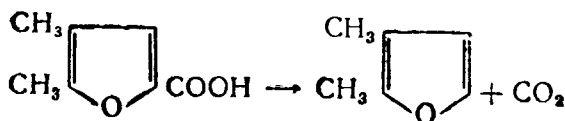
действием раствора избыточного количества сульфида натрия с метиловым эфиром 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты¹.

С более высокими выходами и в более чистом состоянии получается ди-(5-карбоксивульфурил)-сульфид по приведенной прописи².

¹ O. Moldenhauer, G. Trautmann, R. Pfluger, H. Döser, A. 580, 181 (1953).

² А. Л. Миджоян, Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбалян, Н. М. Диванян, ДАН АрмССР 25, 207 (1957).

2,3-ДИМЕТИЛФУРАН



Предложили: А. Л. Миджоян, М. Т. Григорян.
Проверили: В. Г. Африкян, Э. А. Маркрян.

П о л у ч е н и е

В перегонную колбу емкостью 100 мл, имеющую тубус для термометра, доходящего до дна колбы, и высоко расположенную широкую отводную трубку, помещают 28 г (0,2 моля) 4,5-диметилфуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 156–157° (см. стр. 32). Колбу закрывают пробкой, через которую проходит стеклянная палочка, служащая для сбрасывания сублимирующейся кислоты. Отводную трубку колбы соединяют с холодильником, к концу которого присоединен длинный аллонж, глубоко погруженный в приемник, охлаждаемый ледяной водой.

При нагревании кислота сначала плавится, а затем начинает разлагаться. Температуру жидкости доводят до 180—190°; в этом температурном интервале происходит быстрое декарбоксилирование и равномерная отгонка образующегося 4,5-диметилфурана. Сублимирующуюся и осаждающуюся на горлышке колбы кислоту время от времени сбрасывают стеклянной палочкой обратно в колбу. К концу опыта для разложения незначительного количества кислоты, оставшейся на верхних частях стенок колбы, температуру повышают до 200—220°, прикрыв верхнюю часть и горлышко колбы листами асбеста. Весь процесс декарбоксилирования длится 40—60 минут.

Собранный в приемнике продукт перегоняют вторично; получают 15,4—16,0 г (80,2—83,3% теоретического количества) чистого вещества с т. кип. 90—91°.

2,3-Диметилфуран, C_6H_8O , мол. вес 96,13,—бесцветная жидкость, хорошо растворимая в обычных органических растворителях и нерастворимая в воде; d_4^{20} 0,9048; n_D^{20} 1,4452. Вещество нестойко; при стоянии на воздухе оно окрашивается и постепенно осмоляется.

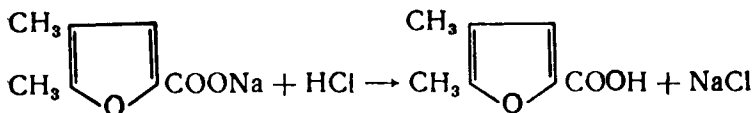
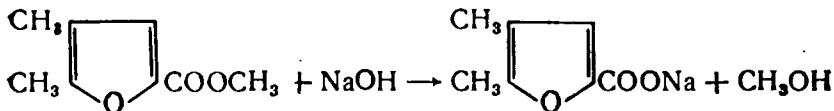
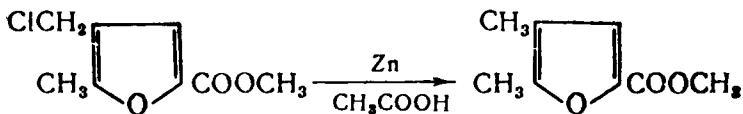
Другие способы получения

Кроме описанного выше способа¹ 2,3-диметилфуран был получен декарбоксилированием 4,5-диметилфуран-2-карбоновой, 4,5-диметилфуран-3-карбоновой и 4,5-диметилфуран-2,3-дикарбоновой кислот нагреванием в хинолине в присутствии медной бронзы до 200—280°².

¹ А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Э. А. Маркарян, ДАН АрмССР 25, 277 (1957).

² Т. Reichstein, A. Grüssner, Helv. Chim. Acta, 16, 28 (1933).

4,5-ДИМЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА



Предложили: А. Л. Милжоян, М. Т. Григорян.
Проверили: В. Г. Африкян, В. Е. Бадалян.

П о л у ч е н и е

Метилловый эфир 4,5-диметилфуран-2-карбоновой кислоты. В круглодонную колбу с тубусом, емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 37,8 г (0,2 моля) метилового эфира 4-хлорметил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 120—121°/3 мм (см. стр. 47) и 120 мл 90%-ной уксусной кислоты и при перемешивании небольшими порциями вносят 39,2 г (0,6 г-ат) цинковой пыли. По окончании прибавления, продолжая перемешивание, нагревают на кипящей водяной бане в течение 4 часов и после охлаждения сливают в стакан, содержащий 300 мл холодной воды. Выделившееся на дне мас-

лообразное вещество экстрагируют четырьмя порциями эфира по 100 мл. Соединенные эфирные экстракты промывают водой, затем 5%-ным раствором двууглекислого натрия до полной нейтрализации уксусной кислоты, снова водой и высушивают сернистым натрием. Остаток после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Вещество перегоняется при 78—80°/1 мм; выход 16,4—17,0 г или 53,2—55,1% теоретического количества.

Гидролиз. В круглодонную колбу с тубусом, емкостью 100 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником помещают 15,4 г (0,1 моля) метилового эфира 4,5-диметилфуран-2-карбоновой кислоты и 30 мл 20%-ного раствора едкого натра. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 1 часа. После охлаждения промывают 30 мл эфира и при помешивании подкисляют разбавленной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившуюся кислоту отсасывают и промывают на фильтре 15—20 мл ледяной воды. Высушенное на воздухе вещество плавится при 156—157° (примечание).

Выход 12,6—13,0 г или 90,0—92,8% теоретического количества.

4,5-Диметилфуран-2-карбоновая кислота, $C_7H_8O_3$, мол вес 140,14, — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в спирте и эфире и мало растворимое в холодной воде.

П р и м е ч а н и я

Повторная перекристаллизация из воды на температуре плавления вещества не отражается.

Другие способы получения

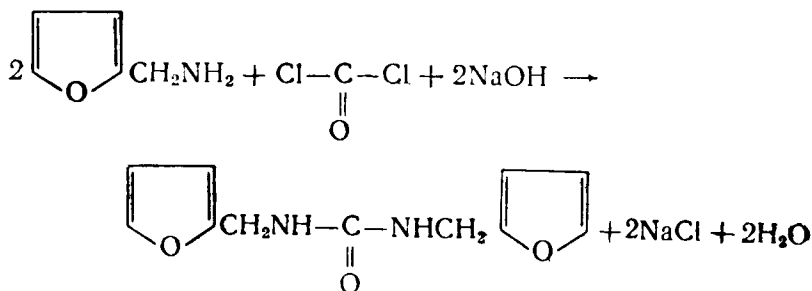
Для получения 4,5-диметилфуран-2-карбоновой кислоты, кроме описанного выше способа¹ использовалась также реакция гидролиза 4,5-диметил-2-фуранитрила². С точки зре-

ния доступности исходных веществ более удобен описанный в тексте метод.

¹ А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Э. А. Маркарян, ДАН АрмССР **25**, 277 (1957).

² T. Reichstein, A. Grüssner, *Helv. Chim. Acta* **16**, 28 (1933).

ДИФУРФУРИЛМОЧЕВИНА



Предложили: О. Л. Мнджоян, О. Е. Гаспарян.
 Проверили: Г. Т. Татевосян, С. П. Экмеджян.

П о л у ч е н и е

В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром (примечание), помещают 19,4 г (0,2 моля) фурфуриламина с т. кип. 83°/85 *мм* (см. стр. 67) и 50 *мл* 20%-ного водного раствора едкого натра. Поддерживая температуру смеси при 0° и при непрерывном перемешивании, прибавляют из капельной воронки в течение 1—1,5 часов раствор 11—12 г (0,11—0,12 моля) фосгена в 100 *мл* сухого бензола. После окончания прибавления удаляют охлаждающую баню и перемешивают смесь при комнатной температуре в течение 2,5—3 часов. Выпавшие кристаллы дифурфурилмочевины отфиль-

тровывают, промывают на фильтре 20 *мл* воды и сушат на воздухе. После перекристаллизации из 200 *мл* кипящего бензола получают 20,5—21,0 г (93,2—95,4% теоретического количества) чистого вещества с т. пл. 126—128°.

Дифурфурилмочевина, $C_{11}H_{12}O_3N_2$, мол. вес. 220,23, представляет собой светло-кремовое кристаллическое вещество с перламутровым блеском, хорошо растворимое в этиловом спирте и в горячем бензоле. В холодном бензоле, эфире, хлороформе и воде вещество мало растворимо.

Примечания

Опыт проводится в хорошо действующем вытяжном шкафу.

Другие способы получения

Дифурфурилмочевина получается взаимодействием фурфуриламина с фосгеном в присутствии избыточного количества едкого кали¹, а также конденсацией фурфуриламина с мочевиной при 100—150° (выход 75%) или с нитробиуретом². Дифурфурилмочевина образуется и при восстановительном аминировании фурфурола с никелевым катализатором в присутствии мочевины при высокой температуре и высоком давлении³.

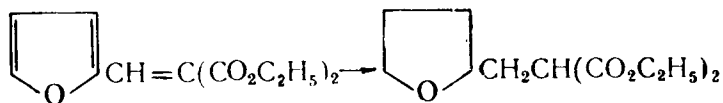
Конденсация фурфуриламина с фосгеном, не сопровождаемая какими-либо побочными превращениями, является наиболее удобным методом лабораторного получения дифурфурилмочевины, обеспечивающим высокие выходы чистого продукта.

¹ W. Marckwald. Ber. **23**, 3207 (1890).

² Американский пат. 2.595.492 (1952); [С. А. **46**, 7820 а (1952)]; N. Clauson-Kaas, N. Elming. Z. Tyle, Acta Chem. Scand. **9**, 1 (1955).

³ Американский пат. 2.673.859 [1954]; [С. А. **49**, 4015 g (1955)].

ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛ-МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Проверили: О. Л. Мнджоян, А. Н. Григорян.

П о л у ч е н и е

В качающийся автоклав А (см. схему на рис. 2), емкостью 150 мл, помещают 30 г (0,125 моля) свежеперегнанного фурфурлиденмалонового эфира с т. кип. $147-148^\circ/2$ мм (см. стр. 40), 45 мл безводного этилового спирта (примечание 1) и 2,5—3 г (3—3,6% от общего количества загруженного раствора) никелевого катализатора Ренея (примечание 2). При закрытых вентилях автоклава Б и В открывают выпускной вентиль Г бомбы водородного компрессора Д и наполняют соединительную трубку Е водородом. Затем закрывают вентиль Г, медленно открывают впускной вентиль Б и заполняют автоклав водородом до давления 10—15 атм., после чего закрыв вентиль Б и осторожно открыв выпускной вентиль В (примечание 3), спускают давление в автоклаве.

Продувание автоклава водородом повторяют еще 2 раза (примечание 4), а затем подают в автоклав водород до первоначального давления 125 атм. и включают обогрев и мотор качалки. При повышении температуры до $130-135^\circ$ давление в автоклаве достигает 160—165 атм.; в этих условиях происходит быстрое поглощение водорода, что наблюдается по уменьшению давления (до 40—50 атм.), фиксируемому манометром Ж. В течение всего процесса путем подачи из бомбы компрессора Д новых порций водорода снова повышают давление в автоклаве до 160—165 атм. и поддержи-

вают на этом уровне до конца; последние порции водорода поглощаются медленно. Температура (130–135°) регулируется с помощью терморегулятора З (примечание 5).

После прекращения поглощения водорода (примечание 6), на что требуется 5–5,5 часов, дают автоклаву охладиться до комнатной температуры. Осторожно открывая выпускной вентиль В, медленно спускают давление (примечание 3) и

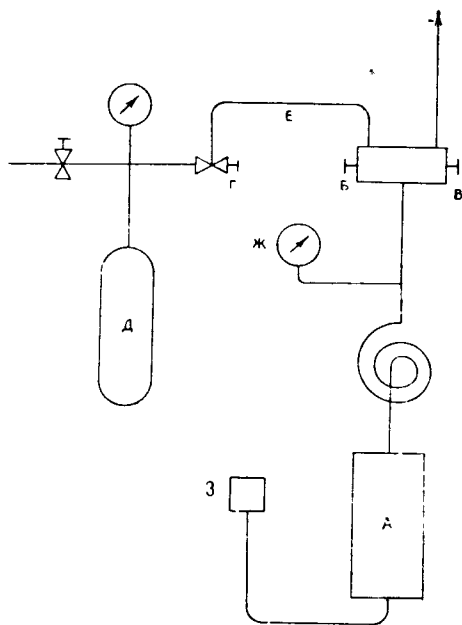


Рис. 2.

разгружают автоклав. Раствор отфильтровывают от катализатора и промывают последний 10–15 мл спирта. От фильтра отгоняют спирт и остаток перегоняют в вакууме из колбы с елочным дефлегматором; при 125–126°/1 мм собирают 25,5–26,0 г (82,2–86,0% теоретического количества) тетрагидрофурфурималонового эфира, после чего перегоняется около 2–3 г вышекипящей фракции (127–138°), со-

стоящей в основном из исходного фурфурилмаленового эфира.

Диэтиловый эфир тетрагидрофурфурилмаленового эфира, $C_{12}H_{20}O_5$, мол. вес 244,27, представляет собой бесцветную подвижную жидкость, хорошо растворимую в спирте и эфире и нерастворимую в воде; d_4^{20} 1,0796; n_D^{20} 1,4473.

П р и м е ч а н и я

1. Для данного автоклава общий объем гидрируемого вещества и растворителя не должен превышать 75 мл.

2. Коверт и Адкинс¹ дают следующую пропись приготовления никелевого катализатора Ренея:

К раствору 300 г 80%-ного едкого натра в 1200 мл дистиллированной воды, находящемуся в 5-литровой банке, при охлаждении ледяной водой и перемешивании в течение 3—3,5 часов небольшими порциями прибавляют 300 г тонко измельченного сплава никеля с алюминием. Температура при этом не должна превышать 25°. Полученную смесь выдерживают 4 часа с периодическим перемешиванием и после добавления 400 мл 19%-ного раствора едкого натра нагревают при 112—120° в течение 3 часов; к этому времени прекращается выделение водорода. Смесь разбавляют дистиллированной водой до объема 3 л, прозрачный раствор алюмината натрия сливают с никеля, последний 6 раз промывают дистиллированной водой декантацией, затем переносят на фильтр и промывают до тех пор, пока фильтр не станет нейтральным на лакмус. В заключении 3 раза промывают 95%-ным спиртом.

Катализатор хранят под спиртом в склянке с притертой пробкой.

3. Спуск давления как во время продувания автоклава, так и в конце опыта, нужно производить очень осторожно во избежание заметных потерь вещества вследствие выбрасывания.

4. После трехкратного продувания в автоклаве остается около 0,5% воздуха.

5. Терморегулирование производилось с помощью пирометрического регулирующего милливольтметра типа МРЦПр—54.

6. Конец реакции определяется прекращением понижения давления в автоклаве; на гидрогенизацию взятого количества фурффуриденмалонового эфира требуется около 8,4 л водорода при нормальных условиях.

Другие способы получения

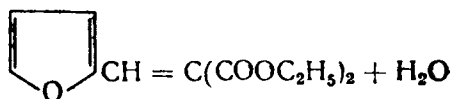
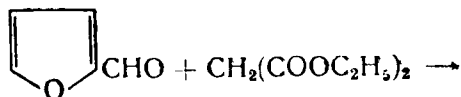
Диэтиловый эфир тетрагидрофурффурилмалоновой кислоты получают каталитической гидрогенизацией фурффуриденмалонового эфира в присутствии никелевого катализатора Ренея при высокой температуре и давлении². Этот эфир был получен также конденсацией тетрагидрофурффурилхлорида с малоновым эфиром³.

¹ L. Covert, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. **54**, 4116 (1932).

² A. Hinz, G. Meyer, G. Schücking, Ber. **76**, 676 (1943); G. Barger, R. Robinson, Y. Urushibara, J. Chem. Soc. 718 (1937).

³ R. Paul, G. Hilly, C. r. **208**, 359 (1939).

ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ФУРФУРИЛИДЕНМАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: О. Л. Миджоян, Э. Р. Багдасарян, А. Н. Григорян.
Проверили: Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян.

П о л у ч е н и е

А. В круглодонную колбу емкостью 750 *мл*, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 96 г (1 моль) свежеперегнанного фурфуrolа с т. кип. 154—155°/680 *мм*, 160 г (1 моль) малонового эфира и 153 г (1,5 моля) уксусного ангидрида. Смесь нагревают на бане со сплавом Вуда при температуре 175—180° (температура бани) в течение 6 часов. После охлаждения к реакционной смеси добавляют 200 *мл* воды, выделившийся темный маслянистый слой отделяют, переносят его в стакан емкостью в 1 литр и при помешивании стеклянной палочкой постепенно приливают насыщенный раствор углекислого натрия до слабо-щелочной реакции. Добавляют к смеси 100 *мл* эфира, отделяют верхний слой, а водный экстрагируют четырьмя порциями эфира по 100 *мл* каждая. Соединенные эфирные вытяжки промывают водой и высушивают безводным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток фракционируют в вакууме из колбы с небольшим елочным дефлегматором. До 147°/2 *мм* собирают начальную фракцию, сос-

тоящую в основном из непрореагировавшего малонового эфира (примечание), после чего при $147-148^{\circ}/2$ мм перегоняется фурфурилиденмалоновый эфир в виде светло-желтой жидкости.

Выход 169,0—173,0 г или 70,9—72,6%, теоретического количества.

Б. В круглодонную колбу с тубусом, емкостью 300 мл снабженную обратным холодильником и капельной воронкой помещают 50 г (0,52 моля) свежеперегнанного фурфуурола и 83,5 г (0,52 моля) этилового эфира малоновой кислоты. При нагревании смеси на кипящей водяной бане и при помешивании по каплям прибавляют к ней 2,8 г (0,03 моля) пиперидина. Нагревание продолжают в течение 6—7 часов, после чего переносят смесь в колбу Клайзена с елочным дефлегматором и фракционируют ее в вакууме как описано выше (А).

Выход 99,5—105,0 г или 80,3—84,7%, теоретического количества.

Диэтиловый эфир фурфурилиденмалоновой кислоты $C_{12}H_{14}O_5$, мол. вес 238,10, —светло-желтая маслообразная жидкость, хорошо растворяющаяся в эфире, спирте и бензоле и нерастворимая в воде. При стоянии на воздухе и на свету постепенно темнеет.

П р и м е ч а н и я

Первую фракцию можно использовать в качестве малонового эфира в повторном опыте получения фурфурилиденмалонового эфира.

Другие способы получения

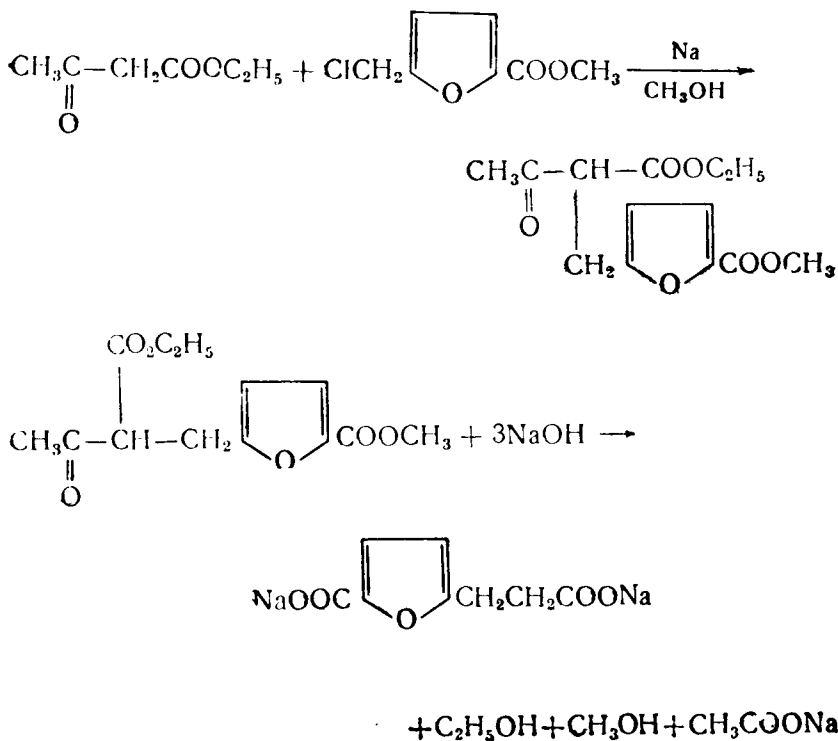
Диэтиловый эфир фурфурилиденмалоновой кислоты получают конденсацией фурфуурола с малоновым эфиром в присутствии уксусного ангидрида¹ и пиперидина². Применение пиперидина в качестве конденсирующего средства упрощает об-

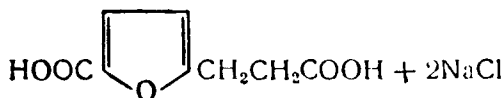
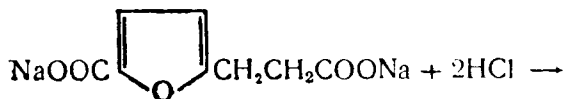
работку реакционной смеси и дает лучшие выходы продукта. Описанные выше способы разработаны на основе работ Гинца и сотрудников¹ и Кневенегеля².

¹ W. Marckwald, Ber. 21, 1081 (1888); A. Hinz, G. Meyer, G. Schücking, Ber. 76, 676 (1943).

² E. Knoevenagel, Ber. 31, 2595 (1898); B. Wojcik, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. 56, 2424 (1934).

β-(5-КАРБОКСИФУРИЛ-2)-ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА





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

П о л у ч е н и е

5-Карб.метоксифурфурилацетоуксусный эфир. В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 150 мл сухого метанола и небольшими кусочками вносят 10 г (0,43 г-ат) свеженарезанного металлического натрия. После растворения всего натрия дают раствору охладиться до комнатной температуры и при перемешивании, быстрой струей, приливают 80 г (0,6 моля) свежеперегнанного ацетоуксусного эфира (примечание). Перемешивание продолжают еще 25—30 минут и затем из капельной воронки медленно приливают 30 г (0,17 моля) метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 114—116°, 3 мл (см. „Синтезы гетероциклических соединений“ I, стр. 36); прибавление занимает около 40 минут. Продолжая перемешивание, кипятят реакцию смесь на водяной бане в течение 2—2,5 часов, после чего, заменив обратный холодильник нисходящим, полностью отгоняют метиловый спирт. После охлаждения приливают к остатку в колбе 100 мл холодной воды, выделившийся маслянистый слой отделяют, а водный несколько раз экстрагируют небольшими порциями эфира, эфирные экстракты присоединяют к основному продукту и высушивают над прокаленным сер-

нокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 150—180°/2 мм. При повторной перегонке собирают вещество с т. кип. 152—157 °/2 мм. Выход 5-карбметоксифурфурилацетоуксусного эфира, представляющего собой светло-желтую жидкость, составляет 25,5—27,8 г или 55,4—60,5% теоретического количества.

β-(5-Карбоксифурил-2)-пропионовая кислота. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, помещают 26,8 г (0,1 моля) 5-карбметоксифурфурилацетоуксусного эфира и приливают раствор 14 г (0,35 моля) едкого натра в 30 мл воды. При перемешивании нагревают смесь на кипящей водяной бане 3—3,5 часа, после охлаждения промывают щелочной раствор 20—25 мл эфира и подкисляют разбавленной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившуюся *β*-(5-карбоксифурил-2)-пропионовую кислоту отсасывают и промывают 15—20 мл холодной воды. После перекристаллизации из 50 мл воды получают бесцветное вещество с т. пл. 180°.

Выход 14,5—15,3 г или 78,8—83,1% теоретического количества.

β-(5-Карбоксифурил-2)-пропионовая кислота, C₈H₈O₅, мол. вес 184,15,—бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в обычных органических растворителях и в горячей воде; умеренно растворимо и в холодной воде.

Примечания

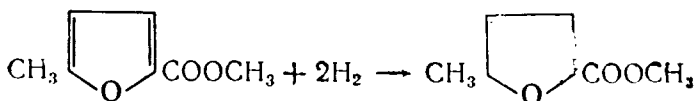
Натрий и ацетоуксусный эфир берутся в большом избытке; применение их меньших количеств снижает выход и отражается на чистоте получаемого продукта.

Другие способы получения

β -(5-Карбоксифурил-2)-пропионовая кислота была получена с 22,7%-ным выходом восстановлением амальгамой натрия β -(5-карбоксифурил-2)-акриловой кислоты, в свою очередь, приготовленной конденсацией малоновой кислоты с 5-формилфуран-2-карбоновой кислотой¹. С точки зрения доступности исходных веществ и выходов промежуточного и конечного продуктов более удобен описанный выше способ.

¹ E. Votoček, A. Kroslák, Collection Czechoslov. Chem. Commun. **11**, 17 (1939).

МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР 5-МЕТИЛТЕТРАГИДРОФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: А. Л. Милжоян, В. Г. Африкян.
Проверил: Э. А. Маркрян.

П о л у ч е н и е

В качающийся автоклав емкостью 150 мл помещают 28 г (0,2 моля) метилового эфира 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 97—99°/12 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“ I, стр. 30), 30 г безводного метилового спирта (примечание 1) и 3 г катализатора—никеля на окиси хрома (примечание 2).

После удаления воздуха из автоклава заполняют его водородом до первоначального давления 100 атм., после чего включают мотор качалки и обогрев (примечание 3). При повышении температуры до 160° давление в автоклаве достигает 155—160 атм., но вскоре начинает понижаться вследствие быстрого поглощения водорода. Путем подачи в автоклав новых порций водорода в дальнейшем поддерживают давление в интервале 130—150 атм., регулируя нагревание (160°) с помощью терморегулирующего прибора. После прекращения поглощения водорода (примечание 4), на что требуется 3,5—4 часа, дают автоклаву охладиться до комнатной температуры и осторожно спускают давление. Разгрузив автоклав, отфильтровывают раствор от катализатора и промывают последний 10—15 мл метилового спирта. Растворитель отгоняют под уменьшенным давлением (водоструйный насос), а остаток перегоняют в вакууме из колбы с елочным дефлегматором, собирая вещество, кипящее при 83—86°/12 мм.

Выход 22,0—23,4 г, что составляет 76,4—81,2% теоретического количества.

Метилловый эфир 5-метилтетрагидрофуран-2-карбоновой кислоты, $C_7H_{12}O_3$, мол. вес 144,17, —бесцветная жидкость, хорошо растворимая в спирта, эфире и др. органических растворителях и нерастворимая в воде; d_4^{20} 1,0509; n_D^{20} 1,4350.

Примечания

1. Для данного автоклава общий объем гидрируемого вещества и растворителя не должен превышать 75 мл.

2. Взятое количество катализатора составляет 5% от общего количества исходного эфира и растворителя; до употребления катализатор должен быть тщательно измельчен.

3. Схему и описание установки качающегося автоклава и заполнения его водородом см. стр. 36—37.

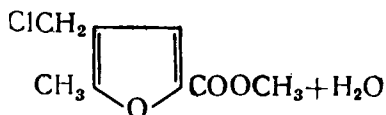
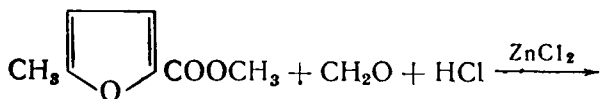
4. Конец реакции определяется прекращением понижения давления в автоклаве; на гидрогенизацию взятого количества эфира метилпирослизевой кислоты требуется 8,96 л водорода при нормальных условиях.

Другие способы получения

Метилловый эфир 5-метилтетрагидрофуран-2-карбоновой кислоты был получен только по приведенной выше прописи¹.

¹ А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Э. А. Маркарян, ДАН АрмССР 25, 277 (1957).

МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР 4-ХЛОРМЕТИЛ-5-МЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



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

Получение

В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл снабженную мешалкой, изогнутой стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы и служащей для ввода хлористого водорода, газоотводной трубкой и термометром, помещают 14 г (0,1 моля) метилового эфира 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 97—99°/12 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“ I стр. 30), 80 мл сухого хлоро-

форма (примечание 1), 4,5 г параформальдегида (0,15 моля в пересчете на формальдегид) и 3,4 г (0,025 моля) безводного хлористого цинка.

Перемешивая смесь, пропускают в колбу через промывную склянку с серной кислотой быстрый ток хлористого водорода (примечание 2); при этом температура смеси постепенно повышается. Во избежание осмоления реакцию следует вести при температуре, не превышающей 5—7° (примечание 3), для чего необходимо охлаждать колбу охлаждающей смесью. Пропускание хлористого водорода продолжают около 40—60 минут до полного перехода в раствор всего количества параформальдегида; при этом саморазогревание постепенно прекращается и смесь принимает светло-красную окраску. Охлаждающую баню удаляют и продолжают перемешивание до тех пор, пока смесь не примет комнатную температуру (примечание 4).

Реакционную смесь сливают в 100 мл холодной воды, отделяют нижний хлороформенный слой, промывают его 30 мл холодной воды (примечание 5) и высушивают хлористым кальцием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая жидкость, кипящую при 108—109°/1 мм, 120—121°/3 мм. Выход 16,5—16,7 г или 87,5—88,6% теоретического количества (примечание 6).

При стоянии вещество кристаллизуется; т. пл. 42—43°.

Метилловый эфир 4-хлорметил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты, $C_8H_9O_3Cl$, мол. вес 188,60,—бесцветные игольчатые кристаллы, нерастворимые в воде и растворяющиеся в обычных органических растворителях.

П р и м е ч а н и я

1. В качестве растворителя, вместо хлороформа, можно применять дихлорэтан, тетрахлорэтан и четыреххлористый углерод; выход продукта при этом почти не изменяется.

Преимущество хлороформа по сравнению с перечисленными растворителями заключается в его более низкой температуре кипения.

2. Для получения хлористого водорода к концентрированной серной кислоте, находящейся в литровой перегонной колбе, по каплям прибавляют концентрированную соляную кислоту из капельной воронки, конец которой, оттянутый в капилляр, доходит до дна колбы.

Для получения больших количеств хлористого водорода удобнее пользоваться следующим способом: к поваренной соли, находящейся в перегонной колбе и покрытой концентрированной соляной кислотой, из капельной воронки приливают концентрированную серную кислоту.

3. Повышение температуры приводит к осмолению, снижающему выход.

4. Обработка реакционной смеси непосредственно после прекращения пропускания хлористого водорода снижает выход до 75—75,5%.

5. Метилловый эфир 4-хлорметил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты раздражает слизистую оболочку. Поэтому все работы, связанные с синтезом и выделением этого вещества, следует проводить под тягой.

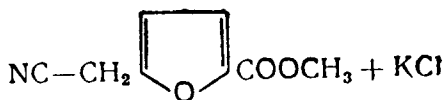
6. Аналогичным образом, с таким же приблизительно выходом может быть осуществлено бромметилирование метилового эфира 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты.

Другие способы получения

Метилловый эфир 4-хлорметил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты был получен только описанным способом¹.

¹ А. Л. Мнджоян, В. Г. Афрнкян, М. Т. Грнгорян, Э. А. Маркарян, ДАН АрмССР 25, 277 (1957).

МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР 5-ЦИАНМЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Проверили: Г. Т. Татевосян, О. Е. Гаспарян.

П о л у ч е н и е

В литровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и термометром, помещают раствор 174 г (≈ 1 моль) метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 114—116°/3 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“ I, стр. 36) в 400 мл метилового спирта и к нему при перемешивании быстрой струей приливают раствор 100 г ($\approx 1,5$ моля) технического цианистого калия в 200 мл воды; при этом температура смеси повышается до 25—30°. Затем смесь подогревают на водяной бане до 30—35° и, поддерживая температуру в этом интервале, продолжают перемешивание в течение 6 часов.

Охлажденную до комнатной температуры реакцию смесь сливают в колбу, содержащую 1 литр холодной воды и выделившееся тяжелое масло с помощью 200 мл эфира отделяют от водного слоя. Последний экстрагируют двумя порциями эфира по 100 мл, соединенный эфирный раствор трижды промывают водой (по 50 мл) и сушат безводным серноокислым натрием.

После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме из колбы Клайзена с небольшим елочным дефлегматором. До $131-132^{\circ}/4$ мм перегоняется 62—64 г желтой жидкости (примечание). Вторую фракцию собирают в температурном интервале $132-140^{\circ}/4$ мм, причем основная часть вещества переходит при $134-136^{\circ}/4$ мм; вес этой фракции 54—55 г. В колбе остается около 25—30 г осмолившегося вещества.

После непродолжительного стояния вторая фракция полностью закристалливается. Вещество перекристаллизовывают из 50 мл метилового спирта; получают 31—32 г бесцветного вещества с т. пл. $54-55^{\circ}$; после испарения большей части объема маточника осаждается еще 9,5—10 г чистого вещества. Общий выход 40,5—42,0 г или 24,5—25,4% теоретического количества.

Метилловый эфир 5-цианметилфуран-2-карбоновой кислоты, $C_8H_7O_3N$, мол. вес 165,15, кристаллизуется из спирта в виде бесцветных длинных игл со слабым нитрильным запахом, хорошо растворимых в обычных органических растворителях и нерастворимых в воде.

П р и м е ч а н и я

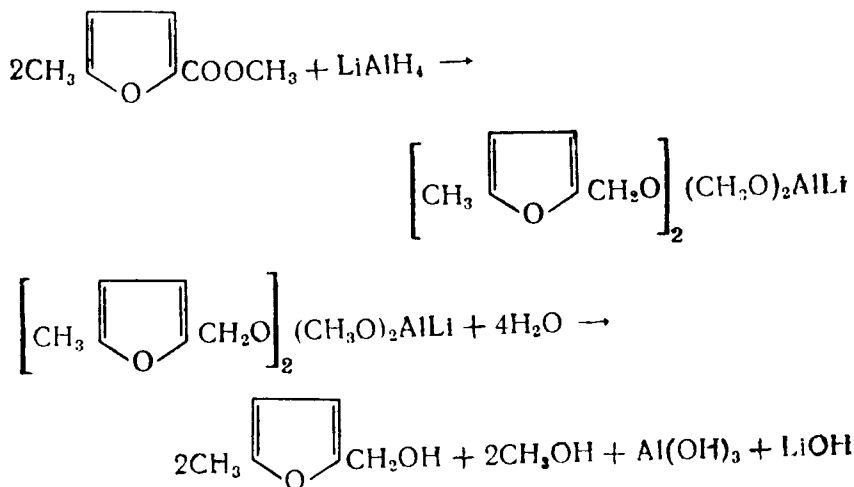
Первая фракция, состоящая, в основном, из непрореагировавшего исходного эфира, содержит также значительные количества продукта реакции. Эта фракция без дальнейшей очистки может быть использована в повторном синтезе метилового эфира 5-цианметилфуран-2-карбоновой кислоты; при этом продукт получается с выходом, несколько превышающим указанный в тексте.

Другие способы получения

Метилвый эфир 5-цианметилфуран-2-карбоновой кислоты был получен только описанным выше способом, предложенным О. Мольденауером и сотрудниками¹.

¹ O. Moldenhauer, G. Trauamann, W. Irion, R. Pfluger, H. Döse, D. Mastaglio, H. Marwitz, R. Schulte, A. **580**, 169 (1953).

5-МЕТИЛФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ



Предложили: А. Л. Миджоян, М. Т. Григорян.
 Проверила: Н. А. Бабиан.

П о л у ч е н и е

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 750 *мл* снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают раствор 8,4 г ($\approx 0,22$ моля) алюмогидрида лития в 480 *мл* эфира (примечание 1). Пустив в ход мешалку, по каплям приливают раствор 28 г (0,2 моля) метилового эфира 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 97—99°/12 *мм* (см. „Синтезы гетероциклических соединений“ I, стр. 30) в 150 *мл* сухого эфира, с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел.

Реакционную смесь оставляют на ночь, а на следующий день при перемешивании по каплям прибавляют около 40 *мл*

воды (примечание 2). Содержимое колбы отфильтровывают и фильтр промывают 3—4 порциями сухого эфира по 50—75 мл каждая. Соединенные фильтраты высушивают над безводным сернистым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме; вещество кипит при 78—79°/12 мм.

Выход 18,6—19,2 г или 83,0—85,7% теоретического количества.

5-Метилфурфуроловый спирт, $C_6H_8O_2$, мол. вес 112,13, — бесцветная жидкость, растворимая в обычных органических растворителях; d_4^{20} 1,0838; n_D^{20} 1,4890.

Примечания

1. Приготовление эфирного раствора алюмогидрида лития см. стр. 23.

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

Другие способы получения

5-Метилфурфуроловый спирт был получен восстановлением 5-оксиметилфурфуrolа гидратом гидразина¹, а также каталитическим восстановлением 5-метилфурфуrolа над медно-хромовым катализатором при высокой температуре и под давлением².

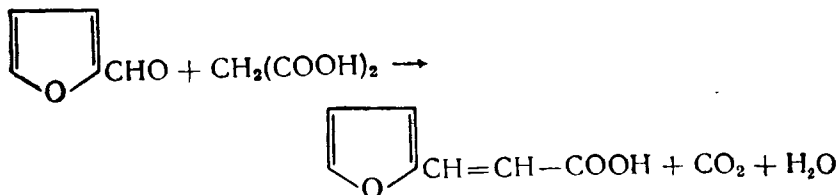
Приведенная выше пропись восстановления метилового эфира 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты³ представляет собой простой и удобный способ получения этого вещества.

¹ T. Reichstein, H. Zschokke, *Helv. Chim. Acta*, **15**, 249 (1932).

² D. Dinelli, G. B. Marini-Bettolo, *Gazz. Chim. Ital.* **71**, 117 (1941); *J. C. A.* **36**, 1928⁶ (1942)].

³ А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Э. А. Маркарян, *ДАН АрмССР* **25**, 277 (1957).

ФУРИЛАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА



Проверили: В. Г. Африкан, В. Е. Бадалян.

Получение

В литровую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 192 г (2 моля) свежеперегнанного фурфурола, 208 г (2 моля) высушенной при 100° малоновой кислоты и 96 мл (1,2 моля) высушенного над едким кали пиридина. Смесь нагревают в течение 2 часов на кипящей водяной бане, после чего охлаждают до комнатной температуры и добавляют 200 мл воды. Затем при помешивании прибавляют к смеси концентрированный водный аммиак до практически полного растворения кислоты, раствор отфильтровывают и промывают фильтр небольшим количеством воды. Фильтрат при помешивании подкисляют разбавленной соляной кислотой до кислой реакции на конго, оставляют смесь на 1,5—2 часа в ледяной бане, отфильтровывают выпавшую фурилакриловую кислоту, промывают ее тремя порциями воды по 80 мл и сушат в эксикаторе над хлористым кальцием. Получают 252—254 г (91—92% теоретического количества) бесцветных игольчатых кристаллов с т. пл. 141° (примечание).

Фурилакриловая кислота, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, мол. вес 138,12, хорошо растворяется в эфире и ледяной уксусной кислоте, несколько хуже—в спирте и горячей воде и очень плохо—в холодной воде, лигроиине и сероуглероде.

Примечания

Полученный препарат достаточно чист для дальнейшего синтетического применения и, в частности, для восстановления в фурилпропионовую кислоту (см. стр. 64). Если необходимо иметь более чистую кислоту, то ее растворяют при нагревании в небольшом избытке (около 1 литра) 50%-ного спирта, кипятят раствор с животным углем, отфильтровывают в горячем состоянии, фильтрат разбавляют холодной водой до выделения кристаллов, снова нагревают до кипения, медленно охлаждают и помещают на несколько часов в холодильный шкаф.

Другие способы получения

Фурилакриловая кислота образуется при окислении фурилакroleина кислородом в присутствии серебряного катализатора, содержащего окись меди¹, а также при окислении фурфурилиденацетона хлорной известью². Обычный способ получения фурилакриловой кислоты заключается в конденсации по Перкину фурфурола с уксуснокислым натрием³ или калием⁴ в присутствии уксусного ангидрида или уксусной кислоты и пиридина⁵. Удобным способом синтеза фурилакриловой кислоты является конденсация фурфурола с малоновой кислотой, осуществляемая в присутствии аммиака⁶ или пиридина⁷. Приведенная выше пропись предложена С. Раджагопаланом и П. Раманом⁸.

¹ J. G. Schmidt, Ber. **13**, 2344 (1880); Шведский пат. 118,461 (1947); [C. A. **42**, 223d (1948)]; A. Scipioni, Chimica e industria (Milan) **34**, 78 (1952); [C. A. **46**, 7813b (1952)].

² C. D. Hurd, C. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc. **55**, 1646 (1933); М. Е. Егорова, М. А. Абрамова, ЖПХ **23**, 1311 (1950).

³ A. Bayer, Ber. **10**, 357 (1877); W. Marckwald, Ber. **20**, 2812 (1887); Gibson, Kahnweiler, Am. Chem. J. **12**, 314 (1890); М. М. Котон, А. П. Вогинова, Ф. С. Флоринский, ЖПХ **14**, 181 (1941); L. Galimberti, Boll. sci.

facolta chim. ind. Bologna, 351 (1940); [C. A. **37**, 3410² (1943)]; A. Mora, J. Infiesta, Combustibles (Zaragoza) **7**, no 37, 27 (1947); [C. A. **42**, 8519g (1948)]; Y. Hachihama, M. Imoto, K. Kawata, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **45**, Suppl. binding, 189 (1942); [C. A. **44**, 9721e (1950)].

⁴ A. Scipioni, V. Borsetto, Ann. Chim. (Rome) **42**, 185 (1952); [C. A. **47**, 3293h (1953)]; A. M. Шур, А. И. Моисеенко, ЖПХ **27**, 405 (1954).

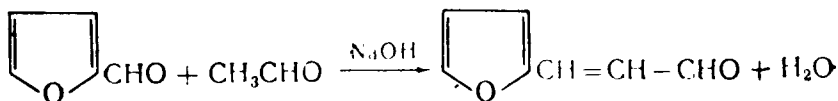
⁵ S. Matura, K. Endo, K. Ota, Bull. Natl. Hyg. Lab. (Japan) **67**, 157 (1950).

⁶ E. Knoevenagel, Ber. **31**, 2614 (1898).

⁷ S. Dutt, Quart. J. Chem. Soc. **1**, 297 (1925); [C. A. **19**, 2475⁴(1925)]; P. N. Kurien, K. C. Pandya, V. R. Surange, J. Indian Chem. Soc. **11**, 823 (1934); [C. A. **29**, 3325⁵ (1935)].

⁸ S. Rajagopalan, Proc. Indian. Acad. Sci. **16A**, 163 (1942); [C. A. **37**, 1423³ (1943)]; С. Раджагопалан, П. Раман, Сборник „Синтезы органических препаратов“ т. 3, стр. 456, ИЛ, Москва, 1952 г.

ФУРИЛАКРОЛЕИН



Проверили: О. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиян.

Получение

В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают 1400 мл воды и 7 г (0,175 моля) едкого натра. Реакционную колбу помещают в баню со льдом и солью. Когда температура раствора понизится до 0°, к нему при перемешивании (примечание 1) добавляют в течение 30 минут 100 г (1,04 моля) свежеперегнанного фурфурола (примечание 2). После прибавления фурфурола, продолжая энергичное перемешивание и поддерживая температуру при -1, 0°, начинают медленно,

по каплям прибавлять раствор 66 г (1,5 моля) ацетальдегида в 330 мл воды (примечание 3); прибавление всего количества раствора ацетальдегида заканчивают в течение 8—10 часов (примечания 4 и 5).

По окончании прибавления ацетальдегида перемешивание при 0° продолжают еще полчаса, затем кристаллический фурилакroleин отфильтровывают и промывают пятью порциями ледяной воды по 200 мл. Тщательно отжимают на воронке, затем дважды—на фильтровальной бумаге и сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. После двухдневной сушки получают 98,0—102,0 г (77,0—80,0%, теоретического количества) желтых кристаллов с т. п.т. 51—52° (примечание 6).

Фурилакroleин, $C_7H_6O_2$, мол. вес 122,10, представляет собой светло-желтые игольчатые кристаллы трудно растворяющиеся в холодной воде и хорошо растворимые в спирте, эфире и бензоле. При стоянии на воздухе и на свету вещество буреет.

П р и м е ч а н и я

1. Перемешивание следует производить энергично, добиваясь получения тонкой эмульсии фурфурола в воде.

2. Качество исходного фурфурола отражается на выходе фурилакroleина; следует использовать свежеперегнанный фурфурол, кипящий в узком температурном интервале (156—158°/680 мм).

3. Водный раствор ацетальдегида сохраняют в ледяной воде, вливая его в капельную воронку небольшими порциями.

4. Сокращение времени прибавления приводит к получению некристаллического или только частично закристаллизовавшегося продукта, причем заметно снижается и выход фурилакroleина.

5. Прибавление ацетальдегида следует производить таким образом, чтобы накопления его в реакционной колбе не происходило. Если кристаллизация образовавшегося фурил-акролеина не наступает, прибавление ацетальдегида следует прекратить и перемешиванием или добавлением затравки кристаллов фурил-акролеина добиться кристаллизации. При хорошем перемешивании и соблюдении необходимой температуры ($-1, 0^{\circ}$) кристаллизация происходит через 1,5–2 часа после прибавления около 50 мл раствора ацетальдегида.

6. Полученный продукт достаточно чист для обычного синтетического применения. Если необходимо иметь более чистый препарат, то его можно очистить перекристаллизацией или перегонкой в вакууме. Перекристаллизацию производят из разбавленного спирта (2 части спирта и 1 часть воды) или из смеси легкого бензина (т. кип. $75-80^{\circ}$) с бензолом (9 частей бензина и 1 часть бензола¹). Перекристаллизованный фурил-акролеин получается в виде светло-желтых длинных игл с т. пл. $53-54^{\circ}$, но при этом значительная часть вещества остается в маточнике. Меньше происходит потерь при перегонке в вакууме ($99-103^{\circ}/6$ мм), но очищенный таким образом продукт менее устойчив, чем перекристаллизованный; при хранении он значительно быстрее приобретает темную окраску и осмоляется.

Другие способы получения

Фурил-акролеин получается конденсацией фурфурола с ацетальдегидом в присутствии водного раствора едкого натра¹. Он был получен с выходом 57% пропусканьем смеси паров фурфурола и ацетальдегида через кварцевую трубку с окисью магния на кизельгуре при 350° ².

Выше изложена пропись, разработанная В. М. Лихошерстовым и сотрудниками³, несколько измененная в деталях;

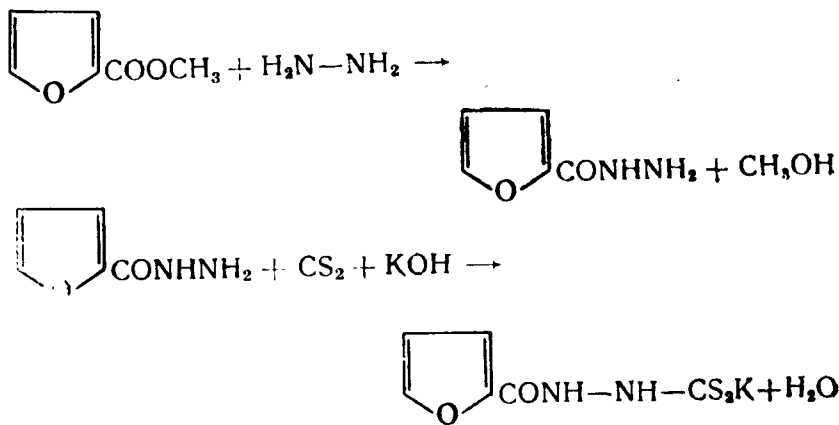
продлено время прибавления ацетальдегида и взят 10⁰/₀-ный избыток последнего по сравнению с количеством, используемым указанными авторами.

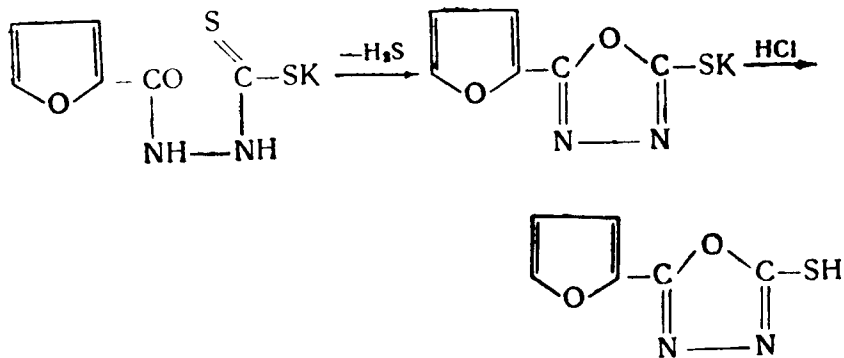
¹ J. G. Schmidt, Ber. **13**, 2342 (1880); H. Röhmer, Ber. **31**, 283 (1898); Германский пат. 330.358 (1919); [С. А. **15**, 2102^a(1921)]; W. König, Ber. **58**, 2559 (1925); A. Hinz, G. Meyer, G. Schücking, Ber. **76**, 676 (1943); Американский пат. 2,527.714 (1950); [С. А. **45**, 2715d (1951)]; А. А. Пономарев, З. В. Тиль, В. В. Зеленкова, ЖОХ **20**, 1085 (1950); A. Scipioni, Chimica e industria (Milan) **34**, 78 (1952); [С. А. **46**, 7813c (1952)].

² Японский пат. 4881 ('52) (1954) [С. А. **48**, 9406f (1954)].

³ М. В. Лихошерстов, А. А. Арсенюк, Е. Ф. Зеберг, И. В. Корницкая, ЖОХ **20**, 627 (1950).

2-(ФУРИЛ-2')-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-5-ТИОЛ





Предложили: А. Л. Миджоян, Г. Т. Татевосян.
 Проверили: В. Г. Африкян, А. А. Ароян.

Получение

Гидразид фуран-2-карбоновой кислоты. В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную воздушным холодильником, помещают 37,8 г (0,3 моля) метилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 181°/760 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, I, стр. 34) и 25 г 85%-ного гидрата гидразина (≈ 0,4 моля). Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 6 часов, после чего в горячем состоянии сливают в фарфоровую чашку и при помешивании стеклянной палочкой выпаривают на песочной бане (примечание 1). Вскоре после начала выпаривания начинается выделение белых паров; выпаривание продолжают еще около 35—40 минут, до тех пор, пока жидкость в чашке не примет при охлаждении до комнатной температуры консистенцию густого сиропа, после чего оставляют кристаллизоваться (примечание 2). На следующий день полностью закристаллизовавшееся вещество измельчают и высушивают на воздухе; получают 34—35 г сырого продукта в виде почти бесцветного кристаллического вещества. Вещество очищают перегонкой в вакууме (примечание 3). Фуроилгидразид

перегоняется при $146-148^{\circ}/3$ мм в виде бесцветной жидкости, сейчас же кристаллизующейся в приемнике; т. пл. $74-76^{\circ}$. Выход $27,0-28,0$ г или $71,4-74,1\%$ теоретического количества (примечание 4).

2-Фурил-оксадиазол-5-тиол. В полулитровую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают раствор $25,2$ г ($0,2$ моля) перегнанного фурилгидрида в 150 мл спирта и прибавляют к нему $13,2$ г ($0,2$ моля) измельченного едкого кали и 45 мл сероуглерода. Смесь кипятят на водяной бане в течение $30-32$ часов. Осадок, образующийся в колбе в первые часы нагревания, к концу указанного срока почти полностью исчезает, а запах выделяющегося сероводорода ослабевает. Обратный холодильник заменяют нисходящим и растворитель полностью отгоняют. Твердый остаток растворяют в 200 мл воды, раствор отфильтровывают и подкисляют разбавленной соляной кислотой до кислой реакции на конго; выпадает объемистый осадок, который отфильтровывают и промывают на фильтре двумя порциями воды по 50 мл.

Высушенное на воздухе вещество перекристаллизовывают из 200 мл метилового спирта; при охлаждении отфильтрованного раствора выпадает $17,5-18$ г бесцветных игольчатых кристаллов, плавящихся при $172-173^{\circ}$. После удаления $2/3$ объема маточника осаждается еще $4,5-6,8$ г чистого вещества, плавящегося при той же температуре (примечание 5).

Выход $22,0-24,8$ г или $65,4-73,8\%$ теоретического количества.

2-(Фурил-2')-1,3,4-оксадиазол-5-тиол, $C_6H_4O_2N_2S$. мол. вес $168,18$, растворим в обычных органических растворителях и в щелочах; в воде вещество нерастворимо.

Примечания

1. Нагревание на песочной бане производится для завершения реакции образования гидрида и для удаления воды.

2. Неочищенный фурилгидразид часто не кристаллизуется и при долгом стоянии. В этих случаях следует растереть на часовом стекле несколько капель маслообразного продукта с небольшим количеством воды и „заразить“ образовавшимися кристаллами основную массу вещества.

3. Перегонку следует производить из колбы Клайзена с широкой отводной трубкой, а в качестве приемника применять небольшую перегонную колбу.

4. Приведенная пропись получения фурилгидразида основана на работе Г. Каррара и сотрудников¹.

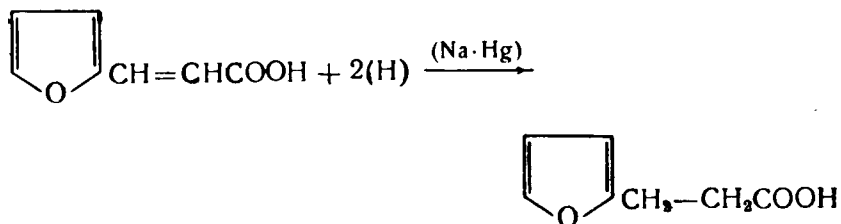
5. После полного удаления растворителя из маточника остается около 3 г нечистого вещества, плавящегося в пределах 165—170°.

Другие способы получения

2-(Фурил-2')-1,3,4-оксадиазол-5-тиол был получен только описанным способом².

¹ G. Carrara, F. M. Chiancone, V. D'Amato, E. Ginoulhiac, C. Martinuzzi, U. M. Teotino, N. Visconti, Gazz. Chim. Ital. **82**, 652 (1952); [С. А. **48**, 6423d (1954)].

² А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбальян, Н. М. Дивалян, ДАН АрмССР **25**, 207 (1957).



Проверили: В. Г. Африкян, В. Е. Бадалян.

П о л у ч е н и е

В литровый стеклянный цилиндр с притертой пробкой помещают 41,4 г (0,3 моля) фурил-2-акриловой кислоты с т. пл. 141° (см. стр. 55), 115 мл 10%-ного раствора едкого натра и 300 мл воды и взбалтывают смесь до полного растворения фурилакриловой кислоты. Затем небольшими порциями вносят 552 г (0,72 моля) 3%-ной амальгамы натрия (примечание 1), на что требуется около 2,5—3 часов. По окончании прибавления щелочной раствор отделяют от ртути, фильтруют и при охлаждении ледяной водой подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго (примечание 2). Водный слой с осадком выделившейся кислоты обрабатывают 3—4 порциями эфира по 100 мл каждая. Соединенные эфирные экстракты промывают небольшим количеством воды и высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 134—136°/12 мм; в приемнике фурилпропионовая кислота полностью кристаллизуется; т. пл. 58° (примечание 3).

Выход 30,5—31,5 г или 72,6—75,0% теоретического количества.

β -(Фурил-2)-пропионовая кислота, $C_7H_8O_3$, мол. вес 140,14, хорошо растворима в обычных органических растворителях; заметно растворима и в воде.

Примечания

1. Каждую новую порцию амальгамы вносят после того как предыдущая полностью прореагирует, на что требуется 2—3 минуты. При восстановлении содержимое цилиндра постоянно взбалтывают.

2. 2-Фурилпропионовая кислота выпадает в осадок, который можно отфильтровать, промыть ледяной водой и высушить в эксикаторе. Однако это не устраняет необходимости экстрагирования растворенной в воде кислоты; кроме того, выпавшая в осадок кислота недостаточно чиста; она плавится не выше 52° и на воздухе окрашивается в коричневый цвет.

3. Перегонка начальной фракции не дает; температура сразу поднимается до 134° и начинается отгонка фурилпропионовой кислоты; конец перегонки определяют появлением первой капли, окрашенной в коричневый цвет.

Другие способы получения

Фурилпропионовая кислота получается восстановлением фурилакриловой кислоты амальгамой натрия в водной среде¹. Восстановление фурилакриловой кислоты может быть осуществлено и электролитическим путем², а также каталитически над скелетным никелем³ или же над палладиевым катализатором⁴. Производилось также восстановление эфира фурилакриловой кислоты амальгамой натрия в спиртовой среде⁵.

Фурилпропионовая кислота была получена перегонкой в вакууме фурфурилмалоновой⁶ и фурилянтранной⁷ кислот, а также взаимодействием фурилэтилмагнийхлорида с двуокисью

углерода⁸. С довольно хорошими выходами она образуется при кислотном расщеплении α -фурфурилацетоуксусного эфира⁹, а также при окислении β -(фурил)-пропионового альдегида окисью серебра¹⁰.

С точки зрения доступности исходных веществ, наиболее удобными следует признать способы, основанные на восстановлении фурилакриловой кислоты.

¹ A. Bayer, Ber. **10**, 357 (1877); W. Marckwald, Ber. **20**, 2812 (1887); J. J. Sudborough, J. M. Gittins, J. Chem. Soc. **95**, 320 (1909).

² А. В. Ингерсол, Сборник „Синтезы органических препаратов“ т. 1, стр. 163, ИЛ, Москва, 1949 г.

³ P. Lambert, P. Mastaglio, C. r. **235**, 626 (1952).

⁴ R. J. Rallings, J. C. Smith, J. Chem. Soc. 618 (1953).

⁵ Y. Asahina, B. Shibata, J. Pharm. Soc. Japan, No. 423, 391 (1917); [C. A. **11**, 2457 (1917)].

⁶ W. Marckwald, Ber. **21**, 1083 (1888).

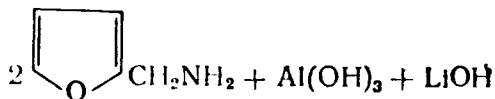
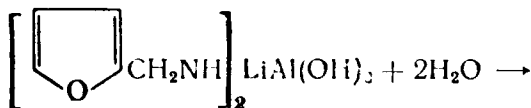
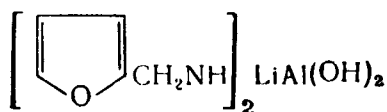
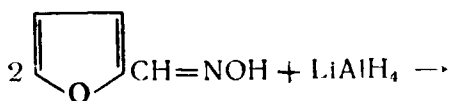
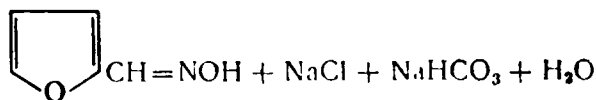
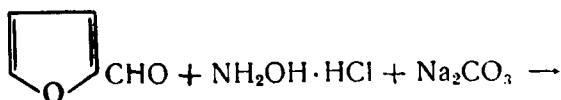
⁷ S. S. Sandelin, Ber. **31**, 1121 (1898).

⁸ E. D. Amstutz, J. Plucker, J. Am. Chem. Soc. **63**, 206 (1941).

⁹ W. R. Kirner, G. H. Richter, J. Am. Chem. Soc. **51**, 3131 (1929).

¹⁰ С. М. Шерли, А. Я. Берлиц, Т. Н. Серебреинкова, ЖОХ **8**, 7 (1938).

ФУРФУРИЛАМИН



Предложили: А. Л. Мнджоян, А. А. Дохикян.
Проверили: Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбалин.

П о л у ч е н и е

Оксим фурфурола. В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают

раствор 34,8 г (0,5 моля) солянокислого гидроксиламина в 60 мл воды и 38,4 г (0,4 моля) свежеперегнанного фурфу-рола.

В реакционную колбу при перемагнивании приливают в течение 2 часов раствор 26,5 г (0,25 моля) углекислого натрия в 100 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане в продолжение 5 часов, дают ей охладиться и экстрагируют тремя порциями эфира по 100 мл. Соединенные экстракты промывают небольшим количеством воды, высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, перегоняющееся при 96—97°/5 мм (примечание 1); вещество в приемнике кристаллизуется. Выход 41,4—42,0 г или 93,2—94,5% теоретического количества (примечание 3).

Фурфуриламин. В литровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают раствор 8,4 г ($\approx 0,22$ моля) алюмогидрида лития в 480 мл эфира (примечание 4).

Пустив в ход мешалку, в течение 2—2,5 часов приливают раствор 22,2 г (0,2 моля) оксима фурфуурола в 100 мл сухого эфира, после чего оставляют реакционную смесь на ночь. На следующий день, при охлаждении колбы холодной водой, по каплям осторожно приливают к смеси 40 мл воды (примечание 5). Эфирный раствор отфильтровывают и промывают осадок тремя порциями эфира по 100 мл каждая. Соединенные фильтраты высушивают безводным углекислым кальцием, отгоняют растворитель (примечание 6) и остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 83°/85 мм.

Выход 12,6—13,2 г или 64,8—67,9% теоретического количества.

Фурфуриламин, C_5H_7ON , мол. вес 97,11,—бесцветная жидкость, растворимая в обычных органических растворителях и в воде; d_4^{20} 1,0505; n_D^{20} 1,4906; т. кип. 141—142°/680 мм.

Примечания

1. Отгоняемый оксим сейчас же кристаллизуется; поэтому перегонку следует производить с воздушным холодильником, используя в качестве приемника колбу Вюрца.

2. Оксим фурфуrolа существует в двух пространственно-изомерных формах—син (т. пл. 91—92°) и анти (т. пл. 75—76°). Полученный препарат представляет собой смесь этих двух изомеров, плавящуюся в пределах 57—73°.

3. Приведенная выше пропись получения оксима фурфуrolа основана на работах Одернгаймера¹ и Гольдшмидта².

4. Приготовление эфирного раствора алюмогидрида лития см. стр. 23.

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

6. При отгонке эфира пары его уносят заметные количества фурфуриламина; поэтому отгонку растворителя следует производить с дефлегматором.

Другие способы получения

Фурфуриламин получается каталитическим восстановлением фурфуrolа в среде жидкого аммиака в присутствии никеля Ренея³. Этот амин получается и восстановлением оксима фурфуrolа 2,5%-ной амальгамой натрия в спиртовом уксуснокислом растворе⁴, амальгамой алюминия в водно-спиртовой среде⁵, амальгамой аммония⁶, а также каталитическим восстановлением в присутствии палладиевого⁷ и никелевого⁸ катализаторов.

Фурфуриламин образуется при восстановлении фенилгидразона фурфуrolа натрием в спиртовом растворе⁷ или 2,5%-ной амальгамой натрия в спиртово-уксуснокислой среде⁹ и при восстановлении нитрида пирозлизовой кислоты

цинком в серной кислоте¹⁰, а также каталитическим восстановлением с никелем Ренея¹¹.

Описанный способ восстановления оксима фурфурола алюмогидридом лития является удобным лабораторным методом получения фурфуриламина.

¹ E. Odernheimer, Ber. **16**, 2988 (1883).

² H. Goldschmidt, F. Zanoli, Ber. **25**, 2574 (1892).

³ E. J. Schwoegler, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3499 (1939); Дж. Робинсон, Х. Снайдер, Сборник „Синтезы органических препаратов“, т. 3, стр. 449, ИЛ, Москва, 1952 г.

⁴ H. Goldschmidt, Ber. **20**, 730 (1887).

⁵ Chao-Lun Tseng, Chi Chang, Science Repts. Natl. Univ. Peking, **1**, No **3**, 19. (1936); [C. A. **31**, 95² (1937)].

⁶ S. Takaki, T. Ueda, J. Pharm. Soc. Japan **58**, 276 (1938); [C. A. **32**, 5376² (1938)].

⁷ Н. В. Виллямс, ДАН СССР **523** (1930).

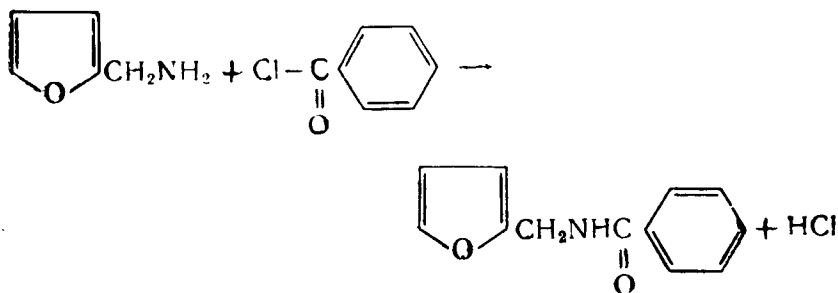
⁸ R. Paul, Bull. Soc. Chim. [5] **4**, 1121 (1937).

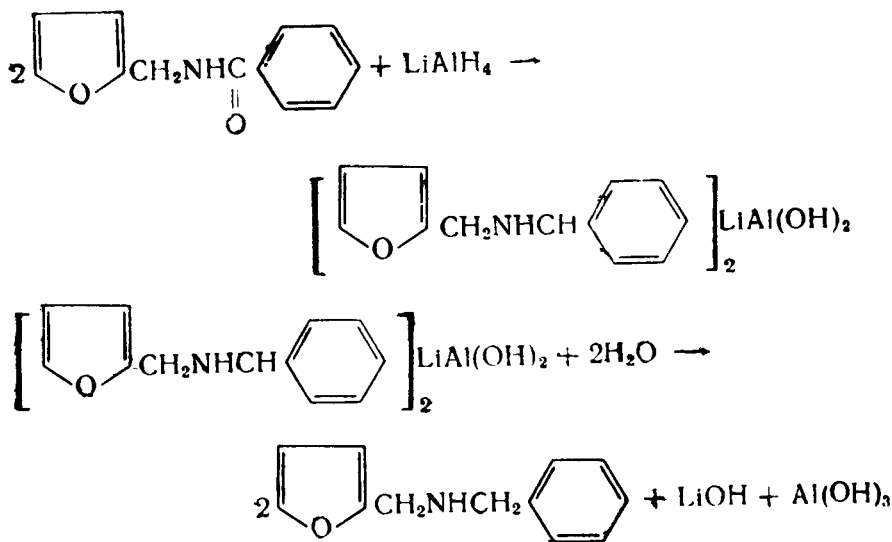
⁹ J. Tafel, Ber. **20**, 399 (1887).

¹⁰ G. I. Ciamician, M. Dennstedt, Ber. **14**, 1059, 1475 (1881).

¹¹ W. Huber, J. Am. Chem. Soc. **66**, 876 (1944).

ФУРФУРИЛБЕНЗИЛАМИН





Предложили: А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикия.
 Проверили: Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбальян.

П о л у ч е н и е

N-Фурфурилбензамид. В литровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают раствор 29 г (0,3 моля) фурфурламина с т. кип. 141—142°/680 мм (см. стр. 67) в 460 мм сухого бензола и при перемешивании по каплям приливают раствор 28 г (0,2 моля) свежеперегнанного хлористого бензоила в 140 мл того же растворителя. После окончания прибавления, на что требуется около 1,5—2 часов, продолжая перемешивание, кипятят реакционную смесь на водяной бане в течение 1 часа, охлаждают до комнатной температуры, промывают 100 мл воды, затем 100 мл 10%-ного раствора углекислого натрия и снова 100 мл воды (примечание 1). Влажный бензольный раствор, имеющий желтую

окраску, переносят в литровую перегонную колбу и отгоняют бензол до объема 120—140 мл. Оставшийся в колбе теплый бензольный раствор медленно при помешивании сливают в колбу, содержащую 300 мл петролейного эфира (т. кип. 70—90°). Осаждаются чешуйчатые кристаллы кремового цвета; их отфильтровывают и промывают на фильтре двумя порциями петролейного эфира по 50 мл.

Выход 12,6—13,5 г или 58,5—62,6% теоретического количества; т. пл. 101° (примечание 2).

Восстановление амида. В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 0,5 литра, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают раствор 2,85 г (0,075 моля) алюмогидрида лития в 160 мл абсолютного эфира (примечание 3). На теплой водяной бане отгоняют эфир до остаточного объема 30—35 мл и прибавляют 50 мл сухого бензола. Пустив в ход мешалку, в течение 10—15 минут прибавляют из капельной воронки раствор 10,05 г (0,05 моля) фурфурилбензамида в 250 мл сухого бензола. Смесь умеренно кипятят на водяной бане в течение 4 часов, после чего при охлаждении водой и перемешивании по каплям прибавляют 30 мл воды (примечание 4) и затем продолжают перемешивание еще в течение одного часа. Бензольный раствор декантируют с осадка и осадок тщательно растирают с тремя порциями сухого эфира по 75 мл. Соединенные эфирные растворы высушивают над прокаленным серноокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 125—127°/4 мм.

Выход 8,1—8,3 г или 86,5—88,7% теоретического количества.

Фурфурилбензиламин, $C_{12}H_{13}ON$, мол. вес 187,22,—бесцветная жидкость, растворимая в обычных органических растворителях и нерастворимая в воде; d_4^{20} 1,0710; n_D^{20} 1,5490-

Примечания

1. Раствор промывается для удаления хлоргидрата фурфуриламина и непрореагировавшего хлористого бензоила.

2. Полученный амид без дальнейшей очистки может быть восстановлен в фурфурилбензиламин.

3. Приготовление эфирного раствора алюмогидрида лития см. стр. 23.

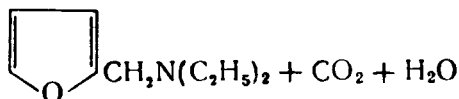
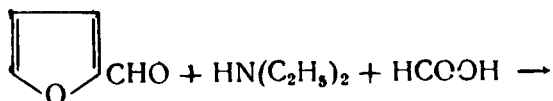
4. Разложение избытка алюмогидрида лития следует производить осторожно, избегая бурной реакции.

Другие способы получения

Фурфурилбензиламин был получен восстановлением фурфуриленбензиламина в абсолютном этиловом спирте в присутствии скелетного никелевого катализатора¹. Приведенная выше пропись восстановления фурфурилбензамида алюмогидридом лития является удобным способом получения фурфурилбензиламина.

¹ K. N. Campbell, J. F. Ackerman, B. K. Campbell, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2905 (1949); Американский пат. 2,640,828; [С. А. **48**, 4001с (1954)].

ФУРФУРИЛДИЭТИЛАМИН



Проверили: О. Л. Мнджоян, Н. А. Бабян.

Получение

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 750 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 108 г (2 моля) 85%-ной муравьиной кислоты и к ней, при перемешивании и охлаждении ледяной водой, в течение 2,5—3 часов, прибавляют 146 г (2 моля) диэтиламина (примечание 1). Затем обратный холодильник заменяют нисходящим и отгоняют от реакционной смеси жидкость, перегоняющуюся до 135°. Содержимому колбы дают охладиться до комнатной температуры, снова присоединяют обратный холодильник и через капельную воронку добавляют 38,4 г (0,4 моля) свежеперегнанного фурфуrolа с т. кип. 159—161°/680 мм.

Реакционную смесь при перемешивании нагревают в течение 4—6 часов на масляной бане, температуру которой поддерживают в пределах 165—170°; при этой температуре имеет место равномерное кипение. После прекращения нагревания дают смеси охладиться до комнатной температуры

и приливают к ней 400 *мл* воды. Жидкость сливают в 1,5-литровую круглодонную колбу, при охлаждении водой и помешивании небольшими порциями прибавляют 100 г твердого едкого натра (примечание 2) и затем производят перегонку реакционной смеси с водяным паром. После отгонки не менее одного литра жидкости (примечание 3) перегонку прекращают и отгон сильно подщелачивают растворением в нем едкого натра (около 100—120 г NaOH) до полного расслоения. Верхний слой продукта реакции отделяют, а водный—трижды экстрагируют эфиром, порциями по 100—150 *мл* каждая. Основной продукт и эфирные вытяжки, соединенные вместе, высушивают едким натром. Эфир отгоняют и остаток перегоняют при атмосферном давлении; вначале собирают продукт, перегоняющийся в интервале 164—172°/680 *мм*, а затем разгоняют вторично, собирая вещество, кипящее при 166—169°/680 *мм*.

Выход фурфурилдиэтиламина 37,5—40,0 г или 61,2—65,2% теоретического количества, считая на взятое в реакцию количество фурфуrolа.

Фурфурилдиэтиламин, C₉H₁₅NO, мол. вес 153,22, - светло-желтая жидкость, хорошо растворимая в обычных органических растворителях; d_4^{20} 0,9308, n_D^{20} 1,4630. При стоянии вещество темнеет.

П р и м е ч а н и я

1. Прибавление диэтиламина вызывает энергичную реакцию; поэтому вначале следует прибавлять диэтиламин медленно. В дальнейшем скорость прибавления может быть значительно увеличена.

2. При прибавлении указанного количества едкого натра происходит полное расслоение реакционной смеси.

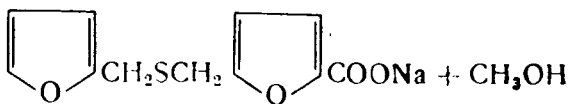
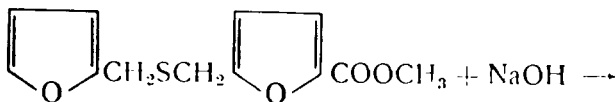
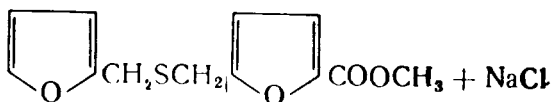
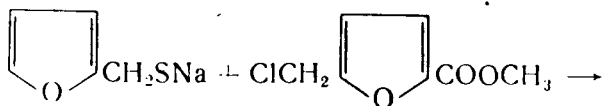
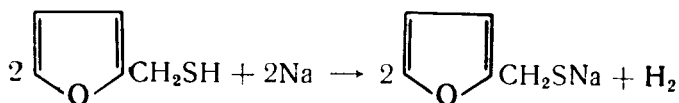
3. Фурфурилдиэтиламин полностью отгоняется с указанным количеством дистиллята.

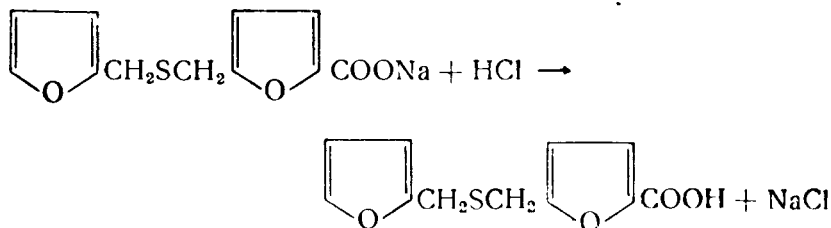
Другие способы получения

Фурфурилдиэтиламин был получен только описанным выше способом, основанным на работе Вейльменстера и Жордана¹.

¹ E. A. Weilmuenster, C. N. Jordan, J. Am. Chem. Soc. **67**, 415 (1945).

5-ФУРФУРИЛМЕРКАПТОМЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА





Предложили: А. Л. Миджоян, Н. М. Дивапян.
 Проверили: Г. Т. Татевосян, С. П. Экмекджян.

П о л у ч е н и е

Метилловый эфир 5-фурфурилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты. В трехгорлую круглодонную колбу, емкостью 250 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, помещают 150 мл сухого бензола и 2,3 г (0,1 г-ат) натривой проволоки. Из капельной воронки постепенно приливают 12,6 г (0,15 моля) фурфурилмеркаптана с т. кип. 160°/759 мм (примечание). После окончания прибавления при умеренном перемешивании кипятят смесь на водяной бане до полного исчезновения натрия, после чего охлаждают колбу водой и, продолжая перемешивание, по каплям прибавляют раствор 17,5 г (0,1 моля) метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 114—116°/3 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“ I, стр. 36) в 25 мл сухого бензола. Реакционную смесь кипятят при перемешивании 3 часа, после чего охлаждают до комнатной температуры и приливают 75 мл воды. Бензольный слой отделяют от водного, последний экстрагируют эфиром (50 мл), который присоединяют к бензольному раствору, промывают небольшим количеством воды и сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме; до 175°/2 мм

собирают около 5—6 мл начальной фракции, после чего при 175—176°/2 мм перегоняется метиловый эфир 5-фурфурилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты в виде светло-желтого масла.

Выход 20,5—22,0 г или 81,0—86,9% теоретического количества (из расчета на взятое в реакцию количество эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты).

Гидролиз. К раствору 5 г (0,125 моля) едкого натра в 150 мл 50%-ного спирта, находящемуся в круглодонной колбе емкостью 250 мл, снабженной обратным холодильником, приливают 20,2 г (0,08 моля) метилового эфира 5-фурфурилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты. Смесь кипятят на водяной бане в течение 3 часов, после чего обратный холодильник заменяют нисходящим и полностью отгоняют спирт. Оставшийся в колбе щелочный раствор после охлаждения промывают эфиром и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. 5-Фурфурилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота выделяется в виде масла, вскоре кристаллизующегося. Вещество отфильтровывают и промывают на фильтре двумя порциями воды по 20 мл и сушат на воздухе. После перекристаллизации из 1500—1700 мл легкого бензина (т. кип. 90—100°) получают 17,0—17,35 г (89,4—90,9% теоретического количества) бесцветных кристаллов с т. пл. 89°.

5-Фурфурилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота, $C_{11}H_{10}O_4S$, мол. вес 238,26, кристаллизуется в виде бесцветных игл, растворяющихся в спирте, эфире и бензоле, плохо растворяющихся в петролейном эфире и нерастворимых в воде.

П р и м е ч а н и я

Фурфурилмеркаптан был получен по способу Г. Кофода¹ взаимодействием фурфурилового спирта с тиомочевинной в присутствии соляной кислоты.

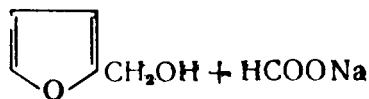
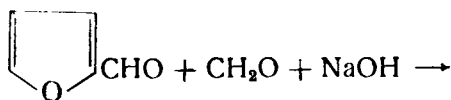
Другие способы получения

5-Фурфурилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота была получена только описанным выше способом².

¹ Н. Kofod, Acta Chem. Scand. 7, 1302 (1953).

² А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, С. Г. Агбалян, Н. М. Диванян, ДАН АрмССР 25, 207 (1957).

ФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ



Проверили: О. Л. Мнджоян, А. Н. Григорян.

П о л у ч е н и е

В литровую четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, помещают 96 г (1 моль) свежеперегнанного фурфуrolа (примечание 1), 250 мл воды и 250 мл (3,46 моля) 40%-ного раствора формальдегида (примечание 2).

Смесь охлаждают до 5°, после чего постепенно в течение 25—30 минут, при непрерывном перемешивании, прибавляют из капельной воронки 230 г 50%-ного водного раствора едкого натра (2,87 моля), поддерживая при этом температуру реакционной смеси в пределах 15—20° (примечание 3), что достигается наружным охлаждением колбы ледяной водой и регулированием скорости прибавления щелочи.

После прибавления всего количества раствора едкого натра, продолжая перемешивание, смесь нагревают в течение пяти часов при 40—45° (температура реакционной смеси) (примечание 3) и оставляют стоять при комнатной температуре 15—18 часов (примечание 4), после чего экстрагируют пятью порциями эфира по 150 мл каждая. Из соединенных эфирных вытяжек, после высушивания над безводным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. До 75°/15 мм перегоняется около 10 мл начальной фракции, состоящей в основном из непрореагировавшего фурфурола; затем собирают фурфуриловый спирт, кипящий при 75—76°/15 мм. Выход 80,0—82,0 г или 81,6—83,6% теоретического количества.

Фурфуриловый спирт, C₅H₆O₂, мол. вес 98,05, представляет собой бесцветную жидкость со своеобразным запахом, хорошо растворимую в воде, спирте и эфире; $d_4^{22,7}$ 1,1282; $n_D^{22,7}$ 1,4851. При стоянии на воздухе вещество принимает светло-желтую окраску.

П р и м е ч а н и я

1. Применение технического фурфурола не отражается заметным образом на выходе фурфурилового спирта.

2. Применение эквимолекулярных количеств реагентов снижает выход фурфурилового спирта до 53—55% теоретического количества. При сокращении же указанных в тексте количеств формальдегида до 1,5 моля и едкого натра до 1,8 моля на один моль фурфурола фурфуриловый спирт получается с выходом 71—73%. Некоторое снижение выхода компенсируется, однако, тем, что при этом количественном соотношении компонентов продолжительность реакции составляет всего 3—3,5 часа (оптимальная температура 15—25°); оставление смеси на 15—18 часов, в этом случае, не изменяет выхода фурфурилового спирта.

3. При более высоких температурах выход фурфурилового спирта сокращается за счет образования полимерных продуктов.

4. При непосредственной обработке, без оставления реакционной смеси на 15—18 часов, выход фурфурилового спирта понижается до 70%.

Другие способы получения

Фурфуроловый спирт можно получить восстановлением фурфурола амальгамой натрия¹. Каталитическое восстановление фурфурола осуществляется в жидкой фазе под давлением, при температурах порядка 130—160° в присутствии медного² и медно-хромового³ катализаторов, содержащих окиси щелочноземельных металлов. Фурфуроловый спирт был получен с выходом 85% восстановлением пироглизовой кислоты алюмогидридом лития⁴. Дисмутация фурфурола, осуществляемая с помощью амида натрия⁵ и растворов щелочей⁶, приводит к образованию фурфуролового спирта и пироглизовой кислоты. Выход фурфуролового спирта может быть повышен путем проведения перекрестной реакции Канниццаро со смесью фурфурола и формальдегида; приведенная выше пропись предложена А. М. Беркенгеймом и Т. Ф. Данковой⁷.

¹ Schmelz, F. Beilstein, A. Suppl. 3, 275 (1864—65).

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

³ G. Roberti, Ann. Chim. Applicata, 25, 530 (1935); [С. А. 30, 4165^r (1936)]; Американский пат. 2,094,975; [С. А. 31, 8549^a (1937)]; 2,400,959; [С. А. 40, 4860^s (1946)]; J. Mizuguchi, M. Iwase, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 46, 1037 (1943); [С. А. 42, 6353i (1948)]; K. Tsuda, 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)].

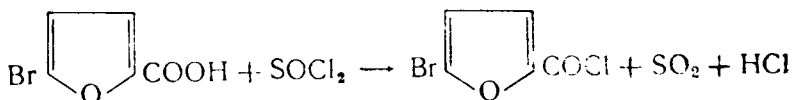
⁴ R. F. Nystrom, W. G. Brown, J. Am. Chem. Soc. 69, 2548 (1947).

⁵ I. Kasiwagi, Bull. Chem. Soc. Japan, 1, 66 (1926); [С. А. 20, 2491 (1926)].

⁶ Н. Limpricht, A. 165, 279, 300 (1873); К. Bieler, В. Tollens, A. 258, 119 (1890); E. Erdmann, Ber. 35, 1855 (1902); H. Gilman, C. C. Vernon, J. Am. Chem. Soc. 46, 2576 (1924).

⁷ А. М. Беркейгейм, Т. Ф. Дайкова, ЖОХ 9, 924 (1939).

ХЛОРАНГИДРИД 5-БРОМФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян.

Проверили: М. Т. Григорян, Ю. О. Мартirosян.

Получение

В круглодонную колбу емкостью 300 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают раствор 57,3 г (0,3 моля) 5-бромфуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 182—183° (см. „Синтезы гетероциклических соединений“ I, стр. 15) в 150 мл сухого бензола и приливают 42,8 г (0,36 моля) свежеперегнанного хлористого тионила.

Для улавливания выделяющихся при реакции сернистого ангидрида и хлористого водорода конец хлоркальциевой трубки соединяют со склянкой Тищенко, содержащей раствор щелочи.

Смесь кипятят на водяной бане в течение 13—15 часов, после чего избыток хлористого тионила и бензол отгоняют при уменьшенном давлении (водоструйный насос). Остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 110—111°/18 мм. Отогнанное масло при стоянии полностью закристаллизовывается; т. пл. 54—55°.

Выход 54,0—55,0 г или 85,9—87,5% теоретического количества.

Хлорангидрид 5-бромфуран-2-карбоновой кислоты, $C_5H_2O_2BrCl$, мол. вес 209,49, представляет собой кристаллическое вещество светло-желтого цвета.

Другие способы получения

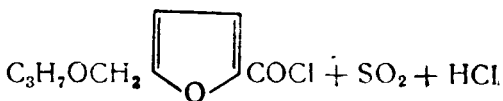
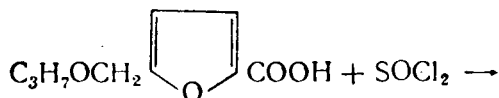
Хлорангидрид 5-бромфуран-2-карбоновой кислоты получается взаимодействием кислоты с избытком хлористого тионила в инертном растворителе¹.

Описанная выше пропись предложена А. Л. Миджояном²

¹ L. C. Raiford, W. G. Huey, J. Org. Chem. 6, 858 (1941); I. R. Willard, C. S. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. 75, 2370 (1953).

² А. Л. Миджоян, ЖОХ 16, 751 (1946).

ХЛОРАНГИДРИД 5-ПРОПОКСИМЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



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

Получение

В круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, поме-

щают раствор 18,4 г (0,1 моля) 5-пропоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 43—44° (см. „Синтезы гетероциклических соединений“ I, стр. 46) в 50 мл сухого бензола и приливают 13,1 г (0,11 моля) свежеперегнанного хлористого тионила, растворенного в 30 мл абсолютного бензола.

Смесь кипятят на водяной бане в течение 5—6 часов; выделяющиеся при реакции газы отводят в склянку Тищенко, содержащую раствор щелочи. По окончании нагревания избыток хлористого тионила и бензол отгоняют при уменьшенном давлении (водоструйный насос), а остаток перегоняют в вакууме при 112—115°, 8 мм.

Выход 17,4—18,3 г или 86,4—90,9% теоретического количества.

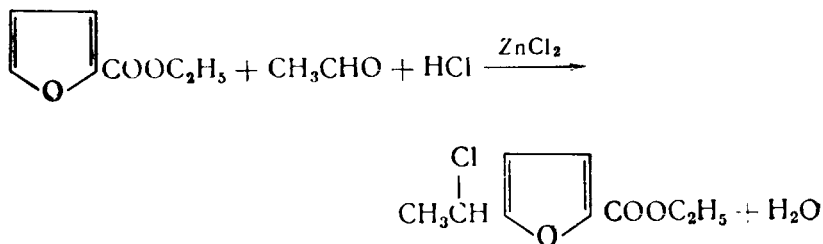
Хлорангидрид 5-пропоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты, $C_9H_{11}O_3Cl$, мол. вес 202,64,—бесцветная, подвижная жидкость с резким запахом; d_4^{20} 1,1710; n_D^{20} 1,5000.

Другие способы получения

Хлорангидрид 5-пропоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты был получен только описанным выше способом¹.

¹ А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохнкян, Г. Л. Папаян, ДАН АрмССР, 17, 145 (1953).

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР 5-(γ -ХЛОРЕТИЛ)-ФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: А. Л. Миджоян, А. А. Ароян.
Проверили: О. Л. Миджоян, Н. А. Бабинян.

Получение

В полулитровую четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, термометром, капельной воронкой и газоотводной трубкой, помещают 70 г (0,5 моля) этилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты, 16 г безводного хлористого цинка и 150 мл хлороформа (примечание 1). Содержимое колбы при перемешивании охлаждают смесью льда и соли до -1° , 0° , и в течение 30—40 минут приливают 44 г (1 моль) ацетальдегида (примечание 2) с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше $4-5^\circ$ (примечание 3). После прибавления всего количества ацетальдегида капельную воронку заменяют изогнутой стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы, и, продолжая энергичное перемешивание, пропускают через промывную склянку с серной кислотой быстрый ток хлористого водорода; при этом температуру смеси поддерживают не выше $4-5^\circ$ (примечание 4). После насыщения, на что требуется 1—1,5 часа, в течение одного часа продолжают пропускать более медленный ток хлористого водорода, после чего дают температуре смеси постепенно (в течение 45—50 минут)

подняться до комнатной, и продолжают перемешивание еще 2,5—3 часа. Затем содержимое колбы вливают в стакан, содержащий 100 мл ледяной воды, отделяют хлороформенный слой, а водный—экстрагируют хлороформом (25 мл), который присоединяют к основному продукту. Хлороформенный раствор промывают 2—3 раза ледяной водой, порциями по 100 мл каждая, тщательно отделяют водный слой (примечание 5), отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса, а остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, перегоняющийся в основном при 117—121°/3 мм. Вторичной разгонкой отделяют вещество, кипящее при 118—120°/3 мм (примечание 6).

Выход 72,6—78,6 г или 71,8—77,7% теоретического количества (примечание 7).

Этиловый эфир 5-(α -хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты, $C_9H_{11}O_3Cl$, мол. вес 202,64,—светло-желтая жидкость, хорошо растворяющаяся в обычных органических растворителях и не растворяющаяся в воде; d_4^{20} 1,1840; n_D^{20} 1,5040.

П р и м е ч а н и я

1. В качестве растворителя, вместо хлороформа, можно применять дихлорэтан.

2. Вместо ацетальдегида может быть использован паральдегид, применение которого почти не отражается на выходе продукта реакции.

3. Растворение ацетальдегида в хлороформе сопровождается выделением значительного количества тепла. Для предотвращения частичного испарения ацетальдегида, а также осмоления необходимо поддерживать температуру не выше 4—5°. В случае применения паральдегида резкого повышения температуры не наблюдается.

4. Если хлорэтирование проводится при более высокой температуре (12—17°), то в результате дальнейших пре-

вращений образующегося продукта получается значительное количество высококипящей фракции.

5. Не рекомендуется высушивать хлороформенный раствор хлористым кальцием, так как иногда, при стоянии в течение ночи, происходит частичное осмоление продукта реакции с выделением хлористого водорода. Лучше всего оставить раствор в делительной воронке на 10 - 15 минут, тщательно отделить от воды, просушить над сернистым натрием в течение 10 минут, отфильтровать и перегнать в тот же день.

6. Продукт, содержащий следы исходного эфира и пар-альдегида, при стоянии в течение нескольких дней темнеет. В чистом состоянии этиловый эфир 5-(α -хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты более устойчив.

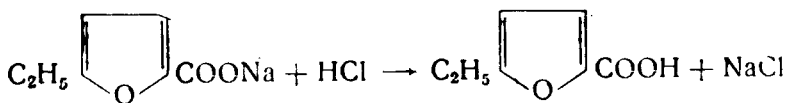
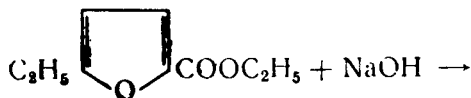
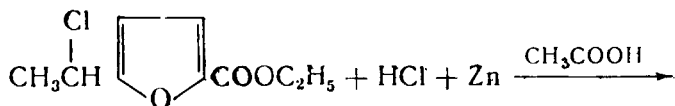
7. Аналогичным образом, с такими же приблизительно выходами, можно хлорэтилировать метиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты¹.

Другие способы получения

Этиловый эфир 5-(α -хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты был получен только по приведенной выше прописи¹.

¹ А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, ДАН АрмССР 25, 267 (1957).

5-ЭТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА



Предложили: А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян.
Проверили: О. Л. Мнджоян, Н. А. Бабиян.

П о л у ч е н и е

Этиловый эфир 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты.
В полулитровую четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником с газоотводной трубкой, термометром и стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы и служащей для ввода хлористого водорода, помещают 50,6 г (0,25 моля) этилового эфира 5-(α -хлорэтил)-фуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 108—110°/0,5 мм (см. стр. 85) и 150 мл ледяной уксусной кислоты. При энергичном перемешивании в течение 20—30

минут небольшими порциями вносят в реакционную колбу 49 г (0,75 г-ат) цинковой пыли (примечание 1). После прибавления всего количества цинка в смесь пропускают в течение 3,5—4 часов ток сухого хлористого водорода (примечание 2) с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 55—60° (примечание 3). После насыщения реакционной смеси хлористым водородом нагревают на водяной бане в течение 20—30 минут (примечание 4).

После охлаждения смесь сливают в стакан, содержащий 400 мл воды со льдом. Верхний слой с помощью эфира отделяют от водного и последний трижды экстрагируют эфиром, порциями по 75—100 мл. Соединенные эфирные экстракты дважды промывают водой, затем раствором двууглекислого натрия, снова водой и сушат над обезвоженным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 75—76°/0,5 мм (примечание 5).

Выход 32,5—33,7 г или 77,6—80,1% теоретического количества.

Гидролиз. В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, помещают 33,6 г (0,2 моля) этилового эфира 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты и 120 мл 10%-ного водного раствора едкого натра. Реакционную смесь при постоянном перемешивании нагревают на кипящей водяной бане в течение 1—1,5 часов. Затем содержимое колбы охлаждают, промывают небольшим количеством эфира и при перемешивании и охлаждении водой (примечание 6) подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившуюся 5-этилфуран-2-карбоновую кислоту отсасывают, промывают 50 мл холодной воды и сушат на воздухе; т. пл. 92—93° (примечание 7).

Выход 23,4—24,3 г или 83,5—86,8% теоретического количества (примечание 8).

5-Этилфуран-2-карбоновая кислота, $C_7H_8O_3$. мол. вес 140,13,—бесцветное кристаллическое вещество, хорошо рас-

творимое в метиловом и этиловом спиртах, умеренно—в бензоле, плохо—в воде.

Примечания

1. При внесении цинковой пыли, особенно вначале, температура смеси резко повышается. Поэтому ее следует прибавлять осторожно, небольшими порциями, поддерживая температуру в колбе не выше 60—65°.

2. Восстановление можно провести с 55—60%-ным выходом и без применения хлористого водорода. Однако, в этом случае для завершения процесса требуется продолжительное кипячение реакционной смеси (не менее 25—30 часов). В этом случае существенное значение имеет также чистота используемого цинка; при применении недостаточно чистой цинковой пыли продукт реакции получается с меньшим выходом и перегоняется в более широком интервале температур.

3. При более высокой температуре восстановление протекает быстрее, но при этом имеет место некоторое снижение выхода.

4. При нагревании содержимое колбы принимает светло-коричневую окраску, которая исчезает при охлаждении.

5. Описанным способом, с таким же приблизительно выходом, может быть получен метиловый эфир 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты¹.

6. Перемешивание и охлаждение необходимо для получения мелких, однородных кристаллов; в противном случае кислота выделяется в виде масла, которое застывает в сплошную кристаллическую массу.

7. Вещество получается в чистом виде; перекристаллизация из 50%-ного метилового спирта или из бензола на температуре плавления не отражается.

8. Аналогичным образом, с таким же примерно выходом, 5-этилфуран-2-карбоновая кислота получается при омылении ее метилового эфира.

Другие способы получения

5-Этилфуран-2-карбоновая кислота была получена только по приведенной выше прописи¹.

¹ А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, ДАН АрмССР 25, 267 (1957).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алюминий хлористый безводный **23, 25, 26**
Алюминия амальгама **69**
Алюмогидрид лития **22, 23, 24, 25, 26, 53, 54, 68, 69, 70, 72, 73, 81**
5-Аминометилфуран-2-карбоновая кислота **9, 11, 12**
Аммиак водный **55, 56**
Аммиак жидкий **69**
Аммоний хлористый **10**
Ацетальдегид **58, 59, 60, 85, 86**
Ацетат 5-бензилфурфурилового спирта **13, 14**
Ацетил хлористый **16**
Ацетофуран **14, 15, 16**
- 2-Бензилфуран **17, 18**
5-Бензилфуран-2-карбоновая кислота **17, 18, 22**
3-(5'-Бензилфурил-2')-5-меркапто-триазол-1,2,4 **20**
5-Бензилфурил-2-тиосемикарбазид **19, 20**
5-Бензилфурфурилловый спирт **13, 21, 23, 27**
5-Бензилфурфурилловый эфир уксусной кислоты, см. ацетат 5-бензилфурфурилового спирта
Бензоил хлористый **71, 73**
Борная кислота **16**
Бор фтористый **16**
5-Бромфуран-2-карбоновая кислота **82**
- Водород **36, 37, 46**
Гидразид фуран-2-карбоновой кислоты **61, 62, 63**
Гидразин-гидрат **54, 61**
Гидрид лития, см. лития гидрид
Гидроксиламин солянокислый **68**
- Диазометан **16**
Ди-(5-карбметоксифурфурил)-сульфид **28, 29**
Ди-(5-карбоксофурфурил)-сульфид **28, 29, 30**
2,3-Диметилфуран **30, 31**
4,5-Диметилфуран-2,3-дикарбоновая кислота **31**
4,5-Диметилфуран-2-карбоновая кислота **30, 31, 32, 33**
4,5-Диметилфуран-3-карбоновая кислота **31**
Дифурфурилмочевина **34, 35**
Дихлорэтан **48, 86**
Диэтиламин **74, 75**
Диэтиловый эфир малоновой кислоты **39, 40, 41**
Диэтиловый эфир тетрагидрофурфурил-малоновой кислоты **36, 37, 38, 39**
Диэтиловый эфир фурфурилден-малоновой кислоты **36, 38, 39, 40, 41**
- Иод **16**
Иодистоводородная кислота **16**

- Кали едкое 11, 35, 62
Калий углекислый 15, 68
Калий уксуснокислый 56
Калий цианистый 50
 β -(5-Карбоксифурил-2)-акриловая кислота 45
 β -(5-Карбоксифурил-2)-пропионовая кислота 42, 44, 45
Кетен 16
Литий хлористый 26
Лития-алюминия гидрид, см. алюмогидрид лития
Лития гидрид 23, 25, 26
Малоновая кислота 45, 55, 56
Метиловый эфир 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты 21, 22
Метиловый эфир 4,5-диметилфуран-2-карбоновой кислоты 32, 33
Метиловый эфир 5-метилтетрагидрофуран-2-карбоновой кислоты 45, 46, 47
Метиловый эфир 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты 45, 46, 47, 49, 53, 54
Метиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты 61
Метиловый эфир 5-фулфурил-меркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты 77, 78
Метиловый эфир 4-хлорметил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты 32, 47, 48, 49
Метиловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты 28, 30, 43, 50, 77, 78
Метиловый эфир 5-цианметилфуран-2-карбоновой кислоты 50, 51, 52
Метиловый эфир 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты 90
5-Метилфулфуриловый спирт 53, 54
Мочевина 35
Муравьиная кислота 74
Натр едкий 11, 29, 33, 34, 38, 44, 57, 59, 64, 75, 78, 79, 80, 89
Натрий 43, 44, 69, 77
Натрий двууглекислый 33
Натрий сернистый 29, 30
Натрий углекислый 13, 22, 40, 68
Натрий уксуснокислый 13, 56
Натрия амальгама 45, 64, 65, 69, 81
Натрия амид 81
Никелевый катализатор Ренея 36, 38, 39, 69, 70
Никель на окиси хрома 45
Никеля-алюминия сплав 38
Нитробиурет 35
Окись магния 59
Окись меди 56
5-Оксиметилфулфурол 54
Оксим фулфуурола 67, 68, 69, 70
Паральдегид 86, 87
Параформальдегид 48
Пиперидин 41
Пиридин 19, 20, 55, 56
Пирозливая кислота, см. фуран-2-карбоновая кислота
5-Проксиметилфуран-2-карбоновая кислота 84
Серная кислота 16, 24, 48, 49, 85
Сернистый ангидрид 82
Серовуглерод 55, 62
Соляная кислота 29, 33, 49, 55, 78, 89
Тетраацетоксисилан 16
Тетрагидрофулфурил хлористый 39
Тетрахлорэтан 48
Тиомочевина 78
Тионил хлористый 82, 84
Тиосемикарбазид 19
Трифторуксусной кислоты ангидрид 16

- Углерод четыреххлористый 49
 Уголь животный 56
 Уксусная кислота 16, 20, 32, 55, 56
 Уксусный альдегид, см. ацетальдегид
 Уксусный ангидрид 13, 15, 16, 40, 41, 56
 Уротропин 10
- Фенилгидразон фурфуrolа 69
 Формальдегид 49, 79, 80, 81
 5-Формилфуран-2-карбоновая кислота 45
 Фосген 34, 35
 Фосфористая кислота 16
 Фосфорная кислота 15, 16
 Фосфорный ангидрид 16
 Фуран 14, 16
 Фуран-2-карбоновая кислота 81
 Фурил-2-акриловая кислота 55, 56, 64, 65, 66
 Фурил-2-акролен 56, 57, 58, 59
 Фурил-2-метилкетон, см. ацетофуран
 2-(Фурил-2')-1,3,4-оксадиазол-5-тиол 60, 62, 63
 3-(Фурил-2)-пропионовая кислота 56, 64, 65
 Фурилантарная кислота 65
 Фурилгидразид, см. гидразид фуран-2-карбоновой кислоты
 Фурфуриламины 34, 35, 67, 68, 69, 70, 71
 Фурфурилбензамид 71, 72, 73
 Фурфурилбензиламин 70, 72, 73
 Фурфурилдидетиламин 74, 75, 76
 Фурфурилиденацетон 56
 Фурфурилиденбензиламин 73
 Фурфурилмалоновая кислота 65
 Фурфурилмеркаптан 77, 78
 5-Фурфурилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота 76, 78, 79
- Фурфуриловый спирт 75, 79, 80, 81
 Фурфурил хлористый 19
 Фурфурол 16, 35, 40, 41, 55, 56, 57, 58, 59, 68, 69, 74, 75, 79, 80, 81
- Хинолин 31
 Хлорангидрид 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты 19
 Хлорангидрид 5-бромфуран-2-карбоновой кислоты 82, 84
 Хлорангидрид 5-пропоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты 83, 84
 Хлоридгидрид фуран-2-карбоновой кислоты 16
 Хлоридрат фурфуриламина 73
 Хлоридрат этилового эфира 5-аминометилфуран-2-карбоновой кислоты 10, 12
 Хлористый алюминий, см. алюминий хлористый
 Хлористый водород 10, 22, 47, 48, 49, 82, 85, 87, 88, 89, 90
 Хлористый тионил, см. тионил хлористый
 Хлорная кислота 16
 Хлороформ 10, 12, 48, 49, 85, 86
- Цинковая пыль 32, 89, 90
 Цинк хлористый безводный 16, 48, 85
- Этиловый эфир 5-аминометилфуран-2-карбоновой кислоты 10, 11
 Этиловый эфир ацетоуксусной кислоты 43, 44
 Этиловый эфир 5-карбметоксифурилацетоуксусной кислоты 43, 44
 Этиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты 16, 85
 Этиловый эфир фурил-2-уксусной кислоты 16

Этиловый эфир фурфурилацетоуксусной кислоты **66**

Этиловый эфир 5-N-хлорацетиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты **12**

Этиловый эфир 5-(α -хлорэтил)-фу-

ран-2-карбоновой кислоты **85, 86, 87, 88**

Этиловый эфир 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты **88, 89**

5-Этилфуран-2-карбоновая кислота **88, 89, 90, 91**