

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
~~ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅԱՆ ԳՐԱԴԱՐԱՆԻ ԲՆԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ~~

АКАДЕМИЯ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР  
~~ИНСТИТУТ ТОНКОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ~~

ՆԵՏԵՐՈՅԻԿԻ  
ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ՄԻՆԹԵԶՆԵՐ

տրււյ

III

ԳԻՐԱԿԱՆ ԽՐԵԱԳԻՐ  
Ա.Լ.ՄՆԶՅԱՆ

СИНТЕЗЫ  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

ВЫПУСК

III

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР  
А.А.МНДЖОЯН

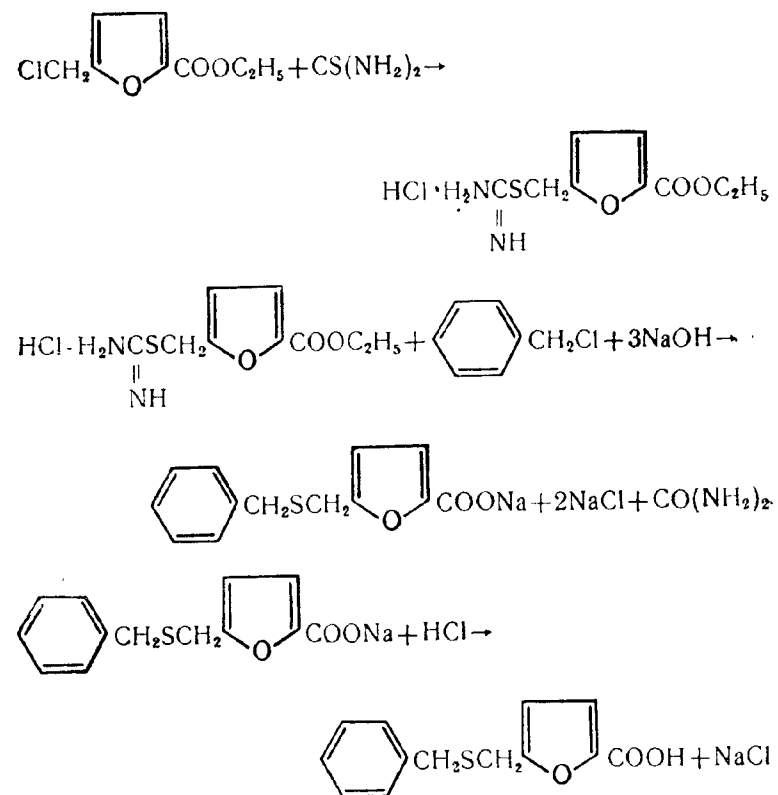
ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԱ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ  
ԵՐԵՎԱՆ 1958

ИЗДАТЕЛЬСТВО АН АРМЯНСКОЙ ССР  
ЕРЕВАН 1958

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
5-Бензилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота . . . . .	9
5-Бензилфурфурол . . . . .	13
2,5-Бис-(дипропиламинометил)фуран . . . . .	16
5-Бутилмеркаптометилфурфуриловый спирт . . . . .	19
Диамид дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты . . . . .	22
Ди-(5-карбокситетрагидрофурил-2)метан . . . . .	24
Ди-(5-карбоксифурил-2)метан . . . . .	27
4,5-Диметилфурфурол . . . . .	30
2,5-Ди-(оксиметил)фуран . . . . .	33
2,2'-Дифурилметан . . . . .	35
Диэтиламин фуран-2-карбоновой кислоты . . . . .	37
5-Диэтиламинометил-тетрагидрофурфуриловый спирт . . . . .	39
5-Карбоксифурил-2-уксусная кислота . . . . .	41
5-Карбоксифурфурил-меркаптоуксусная кислота . . . . .	43
$\alpha$ -Метил- $\beta$ -(5-метилфурил-2)аллиловый спирт . . . . .	45
Метилловый эфир 5-формилфуран-2-карбоновой кислоты . . . . .	47
5-Метилфурфуральацетон . . . . .	50
5-Метилфурфурилацетон . . . . .	53
5-Метилфурфурил-2-пиридиламин . . . . .	55
5-Нитрофурфуриловый спирт . . . . .	58
5-Оксиметилфуран-2-карбоновая кислота . . . . .	61
Тетрагидрофурфуриловый спирт . . . . .	65
5- <i>n</i> -Толилметилфуран-2-карбоновая кислота . . . . .	67
5- <i>n</i> -Толилметилфурфурол . . . . .	70
<i>n</i> -Толилфурил-2-метан . . . . .	72
Фурил-2-фенилкетон . . . . .	74
Фурфуриловый эфир уксусной кислоты . . . . .	76
$\beta$ -Фурфурилоксипропионитрил . . . . .	78
$\alpha$ -Цианфурфуриловый эфир бензойной кислоты . . . . .	81
Этиловый эфир $\alpha$ -метил- $\beta$ -(5-метилфурил-2)акриловой кислоты . . . . .	83

5-БЕНЗИЛМЕРКАПТОМЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА



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

## П о л у ч е н и е

*Хлористоводородная S-(5-карбэтоксифурфурил)тиомочевина.* В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 37,7 г (0,2 моля) свежеперегнанного этилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты (см. «Синтезы гетероциклических соединений», 1, стр. 37), 15,2 г (0,2 моля) тиомочевины и 40 мл абсолютного метилового спирта. Смесь кипятят на водяной бане в течение 4—5 часов, после чего в горячем состоянии сливают в полулитровый стакан и колбу споласкивают 5 мл абсолютного метилового спирта (примечание 1), которые присоединяют к основному продукту. При охлаждении проточной водой и помешивании стеклянной палочкой приливают 175—200 мл абсолютного эфира. Продукт вначале выделяется в виде маслянистого слоя, который затем переходит в мелкокристаллическое вещество. Кристаллы отсасывают, промывают 50 мл сухого эфира и сушат на воздухе; т. пл. 158—159° (примечание 2).

Выход 50,4—52,1 г, или 95,1—98,3% теоретического количества (примечание 3).

*5-Бензилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота.* В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 26,5 г (0,1 моля) хлористоводородной S-(5-карбэтоксифурфурил)тиомочевины, 18,9 г (0,15 моля) хлористого бензила и 50 мл этилового спирта. Содержимое колбы при перемешивании нагревают на кипящей водяной бане в течение 15—20 минут, затем удаляют баню и в продолжение 1 часа приливают раствор 20 г (0,5 моля) едкого натра в 200 мл 75%-ного этилового спирта. Нагревание и перемешивание продолжают еще 4—5 часов, после чего, заменив обратный холодильник нисходящим, полностью отгоняют спирт.

К остатку приливают 100 мл воды, щелочной раствор промывают 50 мл эфира, нагреванием промытого раствора на кипящей водяной бане удаляют остатки эфира и по охлаждении сливают в стакан, содержащий 100—150 г льда и 60 мл концентрированной соляной кислоты (кислая реакция на конго). Выделившуюся 5-бензилмеркаптометилфуран-2-карбоновую кислоту отсасывают, промывают 50 мл холодной воды и сушат на воздухе. Сырой продукт весит 26,3—27,8 г и плавится при 117—118°.

Для очистки кислоту растворяют в 100—110 мл 50%-ной уксусной кислоты, кипятят в течение 5—10 минут с 1,5—2 г животного угля и фильтруют через горячий фильтр. Промытый 25—30 мл холодной воды, хорошо отжатый и высушенный на воздухе продукт имеет т. пл. 123—124°.

Выход 22,1—23,2 г, или 89,0—93,4% теоретического количества (примечание 4).

5-Бензилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота,  $C_{13}H_{12}O_3S$ , мол. вес 248,30, кристаллизуется в виде бесцветных мелких игл, хорошо растворимых в спирте и уксусной кислоте, плохо — в эфире, бензоле и воде.

## П р и м е ч а н и я

1. При применении большого количества метилового спирта, для осаждения хлористоводородной соли требуется прибавление очень большого объема эфира.

2. Хлористоводородную соль S-(5-карбэтоксифурфурил)тиомочевины можно выделить отгонкой метилового спирта, но в этом случае продукт получается окрашенным в желтый цвет и с более низкой температурой плавления.

3. Описанным способом с таким же выходом получается хлористоводородная соль S-(5-карбметоксифурфурил)тиомочевины.

4. Аналогичным образом, с таким же примерно выходом, 5-бензилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота по-

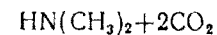
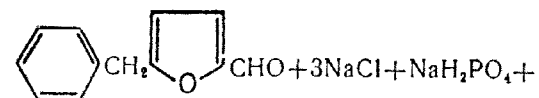
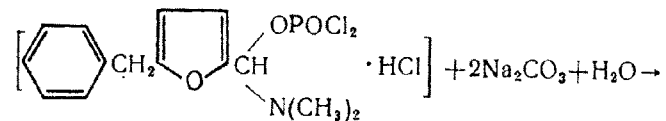
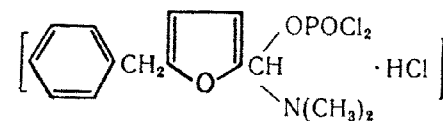
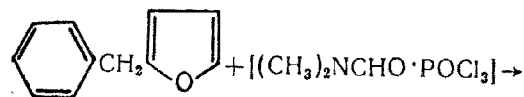
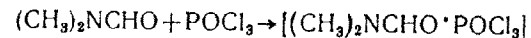
лучается из хлористоводородной S-(5-карбметоксифурурил) тиомочевины.

### Другие способы получения

Для получения 5-бензилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты предложен<sup>1</sup> только описанный выше способ.

<sup>1</sup> А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, ДАН АрмССР 27, 101 (1958).

### 5-БЕНЗИЛФУРФУРОЛ



Предложили: А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян.  
Проверили: В. Г. Африкян, Э. А. Маркарян.

### П о л у ч е н и е

В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой с загвором, термометром, погружен-

ным в жидкость, капельной воронкой и воздушным холодильником, помещают 11,0 г (0,15 моля) диметилформаида и охлаждают охлаждающей смесью до 0°. Пускают в ход мешалку и из капельной воронки прибавляют 23,0 г (0,15 моля) хлорокиси фосфора с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 10°.

После прибавления, на что требуется 10—15 минут, смесь перемешивают еще 30 минут при 0° и затем приливают к ней в течение получаса 15,8 г (0,1 моля) свежеперегнанного (примечание 1) 2-бензилфурана с т. кип. 117—118°/24 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 2, стр. 17), регулируя скорость прибавления так, чтобы температура не поднималась выше 10°. По окончании прибавления смесь оставляют стоять в ледяной бане 30 минут, затем удаляют баню и оставляют еще 30 минут при комнатной температуре.

Смесь сливают в стакан, содержащий 200 мл ледяной воды, нейтрализуют 30—35 г углекислого натрия и оставляют на ночь. На следующий день выделившийся слой продукта реакции экстрагируют 3—4 порциями эфира по 50 мл, соединенные эфирные экстракты высушивают безводным сернокислым натрием и, отогнав растворитель, перегоняют остаток в вакууме, собирая вещество, кипящее при 140—141°/1 мм.

Выход 14,7—15,0 г или 78,9—80,5% теоретического количества. При стоянии вещество кристаллизуется; бесцветные кристаллы плавятся при 33—34° (примечание 2).

5-Бензилфурфурол,  $C_{12}H_{10}O_2$ , мол. вес 186,21;  $d_4^{20}$  1,1417;  $n_D^{20}$  1,5870, — светло-желтая подвижная жидкость, растворимая в органических растворителях и нерастворимая в воде; при стоянии темнеет.

### П р и м е ч а н и я

1. В случае применения не свежеперегнанного бензилфурана выход альдегида заметно снижается.

2. Температура плавления соответствует бесцветному веществу, закристаллизовавшемуся после вторичной перегонки.

### Другие способы получения

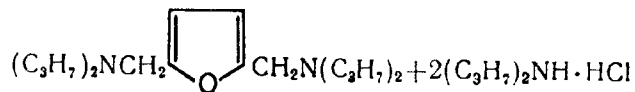
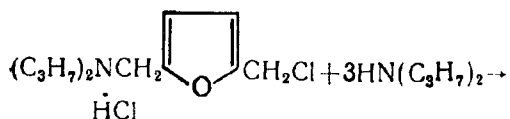
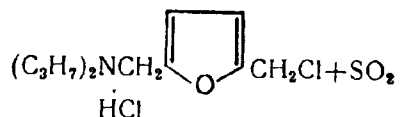
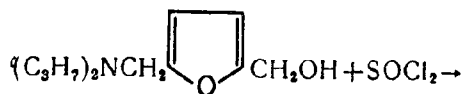
5-Бензилфурфурол был получен взаимодействием 5-хлорметилфурфуrolа с бензолом в присутствии хлористого алюминия<sup>1</sup>.

Описанный в тексте<sup>2</sup> способ дает значительно более высокий выход альдегида.

<sup>1</sup> Н. J. Н. Fenton, F. Robinson, J. Chem. Soc. 95, 1335 (1909).

<sup>2</sup> А. Л. Мнджоян и др., ДАН АрмССР 27, 301 (1958).

## 2,5-БИС-(ДИПРОПИЛАМИНОМЕТИЛ)ФУРАН



Предложили: А. Л. Миджоян, Н. М. Оганджян.  
Проверили: В. Г. Африкян, А. А. Дохикян.

### П о л у ч е н и е

*Хлоргидрат 5-(дипропиламинометил)фурфурил хлорида.* В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, помещают раствор 21,1 г (0,1 моля) 5-(дипропиламинометил)фурфурилового спирта с т. кип. 137°/3 мм (примечание 1) в 150 мл сухого эфира. Колбу охлаждают смесью льда с солью и при перемешивании из капельной воронки в течение 3—4 ча-

сов приливают раствор 13,1 г (0,11 моля) свежеперегнанного хлористого тионила в 200 мл абсолютного эфира, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 0°. Реакционную смесь оставляют на ночь; на следующий день осадок отфильтровывают, промывают на фильтре тремя порциями сухого эфира по 50 мл каждая и сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Получают 23,6—24,3 г хлоргидрата 5-(дипропиламинометил)фурфурил хлорида в виде светло-желтого порошка.

*2,5-Бис-(дипропиламинометил)фуран.* В полулитровую круглодонную колбу помещают 13,3 г (0,5 моля) неочищенного хлоргидрата 5-(дипропиламинометил)фурфурил хлорида и 150 мл сухого бензола. К смеси приливают раствор 15,15 г (0,15 моля) дипропиламина (примечание 2) в 150 мл абсолютного бензола, колбу присоединяют к обратному холодильнику и кипятят реакционную смесь на водяной бане в течение 8—10 часов. После охлаждения обрабатывают смесь 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Бензольный слой отделяют от водного, последний насыщают углекислым натрием до образования густой кашицы, которую дважды экстрагируют 150—200 мл эфира. Затем приливают 3—5 мл концентрированного раствора едкого натра и еще 2—3 раза экстрагируют эфиром, порциями по 150—200 мл каждая. Соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 137—140°/2 мм. Выход 7,2—7,8 г или 49,2—53,0% теоретического количества (примечание 3).

2,5-Бис-(дипропиламинометил)фуран,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , (мол. вес 294,46;  $d_4^{20}$  0,9191;  $n_D^{20}$  1,4680, —светло-желтая жидкость. растворимая в спирте, эфире, бензоле и др. органических растворителях и малорастворимая в воде.

## Примечания

1. 5-(Дипропиламинометил)фурфуриловый спирт получен восстановлением метилового эфира 5-(дипропиламинометил)фуран-2-карбоновой кислоты по общей прописи, предложенной для получения 5-(диалкиламинометил)фурфуриловых спиртов (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 1, стр. 20).

2. Дипропиламин получен гидролизом дипропилцианамиды, по общей прописи получения вторичных аминов<sup>1</sup>.

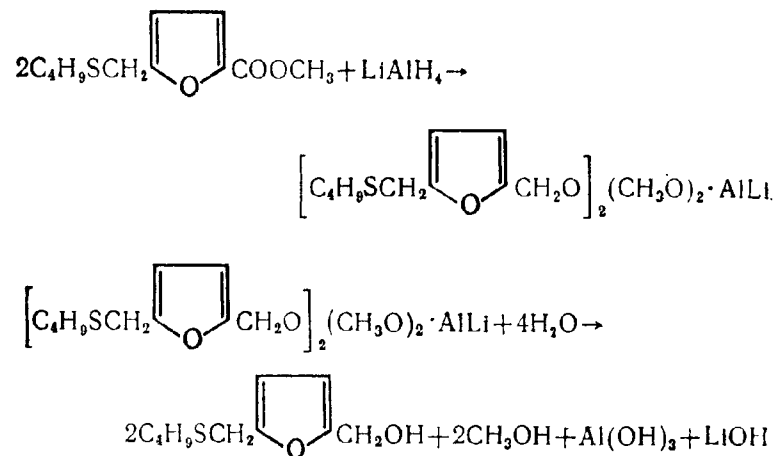
3. Аналогичным образом взаимодействием хлоргидрата 5-(дипропиламинометил)фурфурил хлорида с диметил-, диэтил- и дибутиламинами могут быть получены соответствующие 2-(диалкиламинометил)-5-дипропиламинометил)фураны.

## Другие способы получения

2,5-Бис-(дипропиламинометил)фуран был получен только описанным выше способом.

<sup>1</sup> Е. Б. Влие, Сборник „Синтезы органических препаратов“, том 1, стр. 179, ИЛ, Москва, 1949.

## 5-БУТИЛМЕРКАПТОМЕТИЛФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ



Предложили: А. Л. Мнджоян, Н. М. Диваян.  
Проверили: Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян.

## Получение

В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают раствор 3,8 г (0,1 моля) алюмогидрида лития в 140 мл эфира (примечание 1) и при перемешивании по каплям прибавляют раствор 22,8 г (0,1 моля) метилового эфира 5-бутилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 153—155°/4 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 1, стр. 26) в 100 мл сухого эфира; скорость прибавления регулируют так, чтобы эфир равномерно кипел. После прибавления смесь перемешивают в течение 1—2 часов и оставляют на ночь. На следующий день к реакционной смеси при перемешивании по каплям прибавляют 50 мл

воды (примечание 2). Осадок отфильтровывают и промывают тремя порциями эфира по 50 мл каждая. Эфирный раствор высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая 5-бутилмеркаптометилфурфуроловый спирт при 147—148°/4 мм.

Выход 16,3—17,0 г, или 81—85% теоретического количества.

5-Бутилмеркаптометилфурфуроловый спирт,  $C_{10}H_{16}O_2S$ , мол. вес 200,30,—хорошо растворимая в органических растворителях и нерастворимая в воде жидкость;  $d_4^{20}$  1,0843;  $n_D^{20}$  1,5231.

### П р и м е ч а н и я

1. Ранее (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 2, стр. 23) было дано описание способа приготовления эфирного раствора алюмогидрида лития, предложенного Файнгольтом и сотрудниками<sup>1</sup>. Ниже приводится новая, более удобная пропись, разработанная Э. Вибергом и М. Шмидтом, основанная на взаимодействии гидрида лития с бромистым алюминием<sup>2</sup>.

В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 2—2,5 литра, снабженную мешалкой с ртутным затвором, кафельной воронкой и мощным обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 36,2 г (4,5 моля) грубо измельченного гидрида лития (кусочками величиной с горошину) и 250 мл абсолютного эфира. Пустив в ход мешалку и нагрев смесь на водяной бане до кипения, быстрыми каплями или тонкой струей приливают к ней заранее приготовленный раствор 267 г (1 моль) перегнанного бромистого алюминия в 750 мл абсолютного эфира; раствор готовят внесением небольших порций бромистого алюминия в колбу с эфиром, охлаждаемую смесью льда и соли. Прибавив весь раствор бромистого алюминия (на что требуется около 2—

2,5 часов), продолжают перемешивание и кипячение смеси еще 4 часа. При охлаждении и прекращении перемешивания оседает частично выпавший бромистый литий, а на поверхности прозрачного раствора плавают зернышки непроизолированного гидрида лития. Эфирный раствор осторожно декантируют с осадка через воронку с неплотным тонким слоем стеклянной ваты или через небольшую воронку Бюхнера в градуированную узкую склянку с притертой пробкой. К осадку в колбе приливают 200 мл абсолютного эфира, хорошо перемешивают, дают отстояться и снова декантируют в ту же склянку. Промыв осадок еще 200 мл эфира, получают в склянке 1250—1300 мл эфирного раствора, содержащего наряду с бромистым литием 35—37 г (92,1—97,3% теоретического количества) алюмогидрида лития.

Основные преимущества этого способа, по сравнению с описанным ранее, заключаются в том, что он устраняет необходимость приготовления „затравки“, обеспечивает равномерное протекание реакции и исключает возможность накопления в реакционной смеси больших количеств галоидного алюминия, что нередко вызывает бурную реакцию, сопровождающуюся частичным выбрасыванием реакционной смеси.

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

### Другие способы получения

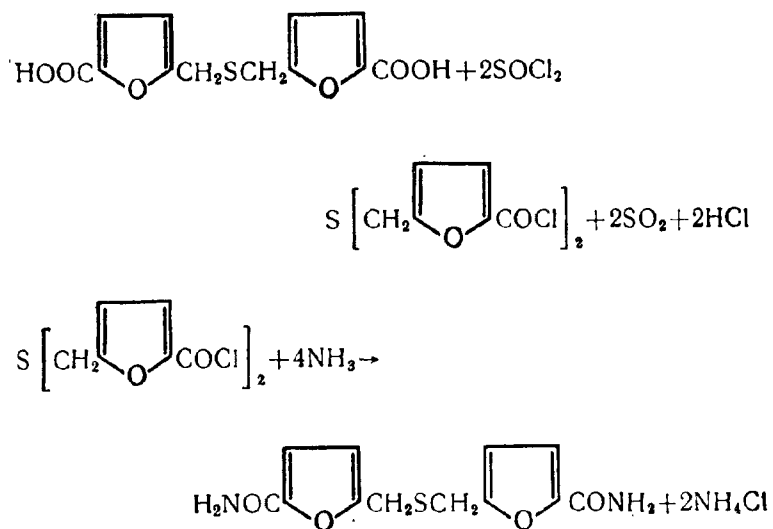
5-Бутилмеркаптометилфурфуроловый спирт был получен только по способу, описанному в тексте<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. 69, 1199 (1947).

<sup>2</sup> E. Wiberg, M. Schmidt, Zeitschr. Naturforsch. 7 b, 59 (1952).

<sup>3</sup> А. Л. Миджоян и др., ДАН АрмССР 27, 305 (1958).

ДИАМИД ДИФУРФУРИЛСУЛЬФИД-5,5'-ДИКАРБОНОВОЙ  
КИСЛОТЫ



Предложили: А. Л. Мнджоян, С. Г. Агбалац.  
Проверили: Г. Т. Татевосян, Р. Х. Бостанджян.

П о л у ч е н и е

*Хлорангидрид дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты.* В круглодонную колбу емкостью 300 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 22,5 г (0,08 моля) дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты с т. пл. 220° (см. «Синтезы гетероциклических соединений», 2, стр. 28) и раствор 21 г (0,18 моля) свежеперегнанного хлористого тионила в 200 мл сухого бензола. Конец хлоркальциевой трубки соединяют со склянкой Тищенко, содержащей раствор щелочи.

Смесь нагревают на масляной бане при 110° 12 часов, после чего отфильтровывают и из фильтрата отгоняют избыток хлористого тионила и бензол в вакууме водоструйного насоса. К остатку прибавляют еще 30—40 мл сухого бензола и снова отгоняют почти досуха. При охлаждении хлорангидрид закристаллизовывается; его растирают с 50 мл абсолютного эфира, отсасывают и без дальнейшей очистки вводят в реакцию с аммиаком (примечание 1).

*Диамид.* В раствор 19,7 г (0,06 моля) описанного выше хлорангидрида в 500 мл сухого бензола при комнатной температуре пропускают ток сухого газообразного аммиака до полного насыщения. Смесь оставляют стоять в течение одного часа, после чего отфильтровывают и для удаления хлористого аммония переносят вещество с фильтра в стакан, содержащий 100 мл воды, тщательно перемешивают, снова отфильтровывают и осадок, на фильтре промывают тремя порциями воды по 30 мл каждая. После высушивания на воздухе получают 16,1—16,3 г, или 94,9—96,1% теоретического количества чистого вещества с т. пл. 184° (примечание 2).

Диамид дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, мол. вес 280,28,—бесцветные плотные (из спирта) или чешуйчатые (из горячей воды) кристаллы, умеренно растворимые в спирте и, в меньшей степени, в горячей воде; в холодной воде, а также в эфире и бензоле вещество практически нерастворимо.

П р и м е ч а н и я

1. Из фильтрата после удаления большей части эфира можно извлечь еще 2,2 г хлорангидрида.

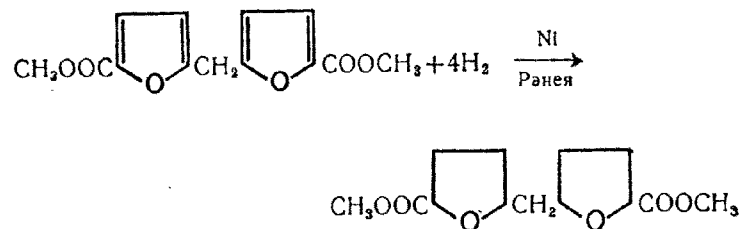
2. После перекристаллизации из спирта или горячей воды температура плавления диамида повышается до 185°.

### Другие способы получения

Диамид дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты был получен только по описанному выше способу<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Мнджоян и др., ДАН АрмССР 27, 305 (1958).

### ДИ-(5-КАРБМЕТОКСИ-ТЕТРАГИДРОФУРИЛ-2)МЕТАН



Предложили: А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян.  
Проверили: В. Г. Африкян, В. Е. Бадалян.

### П о л у ч е н и е

В качающийся автоклав емкостью 150 мл помещают 26,4 г (0,1 моля) перекристаллизованного ди-(5-карбметоксифурил-2)метана с т. пл. 121—122° (см. стр. 27), 40—45 мл сухого метилового спирта и 2,3—2,5 г свежеприготовлен-

ного никелевого катализатора Ранея (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 2, стр. 38).

После продувания автоклава водородом (примечание 1) доводят давление в нем до 100—110 атм. Включив качание и обогрев, поднимают температуру до 160—170°; давление в автоклаве при этом достигает 160—165 атм. Через 30—40 минут начинается равномерное поглощение водорода, продолжающееся 2,5—3 часа; время от времени в автоклав повторно подают водород для поддержания давления в пределах 120—160 атм.

По окончании поглощения (примечание 2) дают автоклаву охладиться до комнатной температуры, спускают давление, выгружают автоклав и ополаскивают его ацетоном (100 мл), который присоединяют к основному продукту. Раствор отфильтровывают от катализатора, отгоняют растворитель и оставшееся вещество перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 186—189°/2 мм.

Выход 23,5—24,4 г, или 85,4—88,7% теоретического количества (примечание 3).

Ди-(5-карбметоксифурил-2)метан, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, мол. вес 272,30,—бесцветная тягучая жидкость, при хранении кристаллизующаяся в воскообразную массу, растворимая в спирте, ацетоне и др. органических растворителях и нерастворимая в воде.

### П р и м е ч а н и я

1. Описание установки для каталитического гидрирования, методики заполнения автоклава водородом, проведения реакции и разгрузки автоклава см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 2, стр. 36—37.

2. На гидрирование взятого количества ди-(5-карбметоксифурил-2)метана требуется около 9 литров водорода.

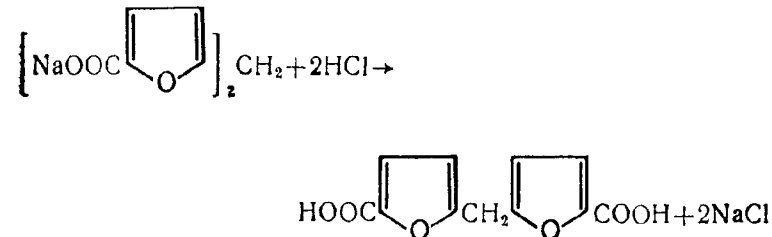
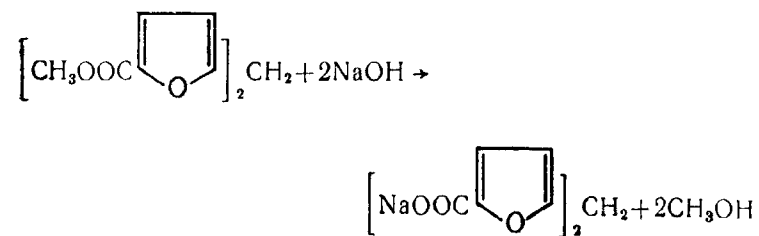
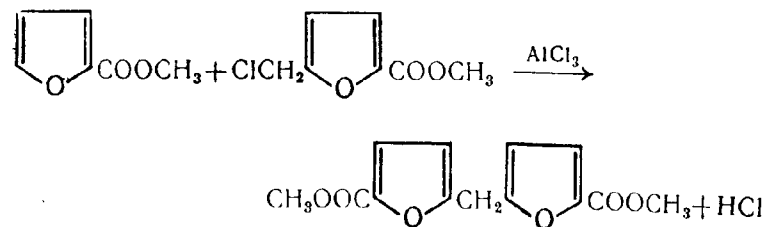
3. При применении в качестве катализатора никеля на окиси хрома ди-(5-карбметокси-тетрагидрофурил-2)метан получается с несколько меньшим выходом.

### Другие способы получения

Ди-(5-карбметокси-тетрагидрофурил-2)метан был получен только описанным выше способом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Мнджоян и др., ДАН АрмССР 27, 305 (1958).

### ДИ-(5-КАРБОКСИФУРИЛ-2)МЕТАН



Предложили: А. Л. Мнджоян, В. Е. Бадалян.  
Проверили: В. Г. Африкян, Э. А. Маркарян.

### П о л у ч е н и е

*Ди-(5-карбметоксифурил-2)метан.* В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 750 мл, снабженную мешал-

кой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 31,5 г (0,25 моля) метилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 176—177°/680 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 1, стр. 34), 35 г (0,2 моля) метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 114—116°/3 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 1, стр. 36) и 200 мл сухого сероуглерода. При интенсивном перемешивании в течение 2,5—3 часов вносят небольшими порциями 66,7 г (0,5 моля) безводного хлористого алюминия. После прибавления хлористого алюминия смесь кипятят на водяной бане в продолжение 12—15 часов, после чего дают ей охладиться до комнатной температуры и при перемешивании из капельной воронки приливают сначала по каплям, а затем небольшими порциями 50 мл ледяной воды и 100 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты. Приливают к смеси еще 150—200 мл бензола и продолжают перемешивание до полного растворения осадка.

Содержимое колбы переносят в делительную воронку, отделяют водный слой и экстрагируют его 3 раза бензолом, порциями по 50 мл, которые присоединяют к основному продукту. Бензольный раствор промывают водой, 10%-ным раствором углекислого натрия, снова водой, сушат прокаленным сернистым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 193—195°/1 мм. Вещество в приемнике полностью кристаллизуется; т. пл. 112—114° (примечание 1).

Выход ди-(5-карбметоксифурил-2)метана, получаемого в виде светло-желтых кристаллов, составляет 26,8—27,1 г, или 50,8—51,3% теоретического количества.

**Гидролиз.** В круглодонную колбу с тубусом емкостью 100 мл, снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, помещают 26,4 г (0,1 моля) ди-(5-карбметоксифурил-2)метана и 40 мл 20%-ного раствора едкого натра. Смесь при перемешивании кипятят на открытом огне до полного растворения осадка (около 2,5—3 часов);

охлаждают, промывают щелочной раствор бензолом и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выпавшую в осадок кислоту отсасывают, трижды промывают на фильтре холодной водой, порциями по 25 мл, и сушат на воздухе; т. пл. 238° (примечание 2).

Выход 22,3—22,4 г или 94,6—95,1% теоретического количества.

Ди-(5-карбоксивурил-2)метан,  $C_{11}H_8O_6$ , мол. вес 236,18.— кристаллическое вещество желтого цвета, растворимое в спирте, ацетоне и диоксане и нерастворимое в холодной воде. эфире и бензоле.

### П р и м е ч а н и я

1. Перекристаллизация ди-(5-карбметоксифурил-2)метана из этилового спирта повышает температуру плавления до 121—122°. Однако для получения кислоты нет необходимости в перекристаллизации эфира.

2. Повторная очистка ди-(5-карбоксивурил-2)метана через натриевую соль не отражается на температуре плавления.

### Другие способы получения

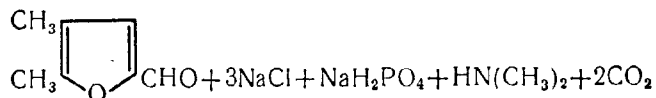
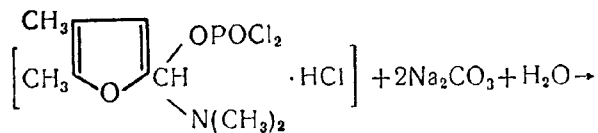
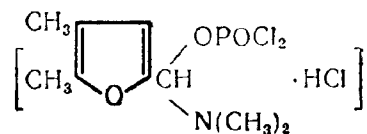
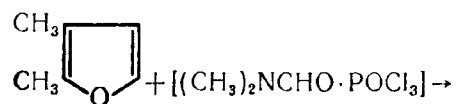
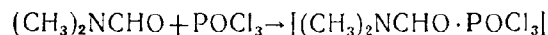
Ди-(5-карбоксивурил-2)метан был получен омылением диэтилового эфира этой двухосновной кислоты, образующегося при взаимодействии этилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты с триоксиметиленом в присутствии серной кислоты<sup>1</sup>.

Описанный выше способ<sup>2</sup> основан на применении более доступных исходных веществ.

<sup>1</sup> D. Dinelli, G. B. Marini, Gazz. Chim. Ital. 67, 312 (1937) [С. А. 32, 155<sup>3</sup> (1938)].

А. Л. Млджоян и др. ДАН АРСР 27, 305 (1958).

#### 4,5-ДИМЕТИЛФУРФУРОЛ



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

#### П о л у ч е н и е

В четырехгорлую, круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой с затвором, термометром, капельной воронкой и воздушным холодильником, помеща-

ют 7,3 г (0,1 моля) диметилформамида и охлаждают охлаждающей смесью до 0°. При этой температуре, пустив в ход мешалку, из капельной воронки в течение 15—20 минут приливают 15,3 г (0,1 моля) хлорокиси фосфора, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 10°. После прибавления продолжают перемешивание еще 30 минут при 0°, а затем в течение 20 минут прибавляют 9,6 г (0,1 моля) свежеперегнанного (примечание) 2,3-диметилфурана с т. кип. 90—91° (см. «Синтезы гетероциклических соединений», 2, стр. 30), поддерживая температуру смеси не выше 10°. После прибавления смесь оставляют в ледяной бане 30 минут, затем удаляют баню и оставляют еще полчаса при комнатной температуре.

Содержимое колбы сливают в стакан, содержащий 100 мл ледяной воды, при помешивании стеклянной палочкой нейтрализуют 25—26 г углекислого натрия и оставляют на ночь. Выделившийся слой экстрагируют 3—4 раза эфиром, порциями по 30—50 мл, соединенные эфирные экстракты высушивают прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 98—100°/12 мм.

Выход 8,7—9,0 г, или 70,1—72,5% теоретического количества.

4,5-Диметилфурфурол, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, мол. вес 124,14; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0160; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5130, —светло-желтая подвижная жидкость, растворимая в органических растворителях и нерастворимая в воде; при стоянии темнеет.

#### П р и м е ч а н и я

Использование не свежеперегнанного диметилфурана заметно снижает выход альдегида.

## Другие способы получения

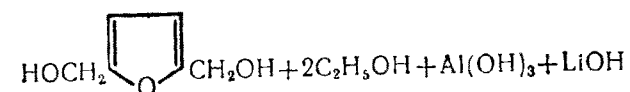
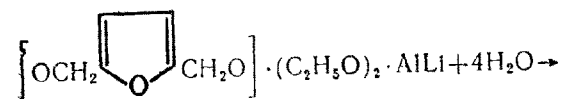
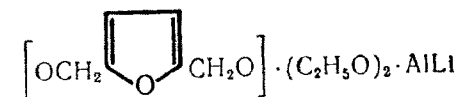
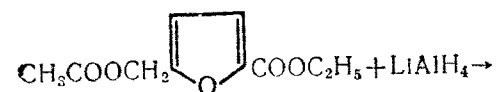
4,5-Диметилфурфурол был получен взаимодействием 2,3-диметилфурана с синильной кислотой и хлористым водородом<sup>1</sup>.

Описанный выше способ<sup>2</sup> удобен и дает более высокий выход альдегида.

<sup>1</sup> Т. Reichstein, A. Grüssner, *Helv. Chim. Acta* 16, 28 (1933).

<sup>2</sup> А. Л. Мнджоян и др., *ДАН АрмССР* 27, 305 (1958).

## 2,5-ДИ-(ОКСИМЕТИЛ)ФУРАН



Предложили: А. Л. Мнджоян, А. А. Дохикян.  
Проверили: А. А. Ароян, Н. Х. Хачатрян.

## П о л у ч е н и е

В литровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают раствор 11,4 г (0,3 моля) алюмогидрида лития в 350 мл абсолютного эфира (см. стр. 20) и при перемешивании по каплям в течение 30—40 минут приливают 21,2 г (0,1 моля) этилового эфира 5-ацетоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты с температурой кипения 156—157°/5 мм (см. стр. 61) в 300 мл абсолютного эфира. При этом эфир равномерно кипит. Пос-

ле окончания прибавления смесь перемешивают в течение еще одного часа и затем оставляют стоять на ночь. На следующий день при перемешивании осторожно по каплям приливают 30—35 мл воды (примечание 1). Реакционную смесь отфильтровывают, вещество, оставшееся на фильтре, переносят в гильзу, приготовленную из фильтровальной бумаги, помещают в экстрактор Соклетта и подвергают экстракции эфирным фильтратом в течение 42—45 часов (примечание 2).

По окончании экстракт высушивают прокаленным сульфатом натрия, отгоняют 3/4 объема растворителя, остаток переносят в кристаллизатор и дают растворителю испариться на воздухе. К оставшейся гуще при помешивании приливают 80—100 мл абсолютного эфира. Выделившиеся бесцветные блестящие кристаллы отсасывают и промывают на фильтре 3 раза абсолютным эфиром, порциями по 30—40 мл каждая. Высушенный на воздухе продукт плавится при 79—80°.

Выход 10,3—10,5 г, или 78,1—82,0% теоретического количества.

2,5-Диоксиметилфуран,  $C_6H_8O_3$ , мол. вес 128,13,—бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и плохо — в эфире, бензоле, лигроине.

### Примечания

1. Разложение комплекса производят минимальным количеством воды, так как в случае образования водного слоя, вследствие хорошей растворимости гликоля в воде, он не может быть выделен полностью.

2. Растворимость гликоля в эфире незначительна; поэтому целесообразно отогнать растворитель после полной экстракции.

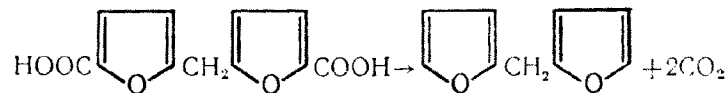
### Другие способы получения

2,5-Ди-(оксиметил)фуран был получен наряду с 5-оксиметил-пироксизевоу кислотой действием концентрированной щелочи на 5-оксиметилфурурол<sup>1</sup>.

Описанный в тексте способ обеспечивает более высокие выходы гликоля.

<sup>1</sup> J. J. Blanksma, Rec. trav.; chim. 29, 403 (1910); J. A. Middendorp, Rec. trav. chim. 38, 1 (1919).

### 2,2'-ДИФУРИЛМЕТАН



Предложили: А. Л. Мгджоян, В. Е. Бадалян.  
Проверили: В. Г. Африкин, Э. А. Маркарян.

### Получение

В перегонную колбу емкостью 50 мл, снабженную термометром, доходящим до дна колбы, имеющую низко расположенную отводную трубку, соединенную с нисходящим холодильником, помещают 23,6 г (0,1 моля) ди-(5-карбоксивурил-2)метана с т. пл. 238° (см. стр. 27) и нагревают на открытом огне. Когда температура достигает 240°, расплавленная кислота начинает декарбосилироваться. Декарбосилирование протекает равномерно и заканчивается в

50—60 минут; дифурилметан, по мере образования, перегоняясь, собирается в приемнике. К концу реакции температуру повышают до 245°.

Реакционную колбу и холодильник ополаскивают 40—50 мл эфира, который присоединяют к основному продукту, высушивают раствор над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют при уменьшенном давлении, собирая вещество, кипящее при 106—108°/40 мм.

Выход 11,2—11,5 г, или 75,7—77,7% теоретического количества.

2,2'-Дифурилметан, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, мол. вес 148,16; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0730; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4865,—бесцветная жидкость, растворимая в обычных органических растворителях и нерастворимая в воде. При стоянии вещество темнеет.

### Другие способы получения

2,2'-Дифурилметан был получен восстановлением дифурилкетона натрием в этиловом спирте<sup>1,2</sup>, нагреванием фурфурилхлорида с хлормеркурфураном в спиртовом растворе<sup>2</sup>, полимеризацией фурфурилового спирта<sup>3</sup> и декарбоксилированием 5,5'-дикарбокси-2,2'-дифурилметана в присутствии порошкообразной меди<sup>4</sup>.

Описанный выше способ дает более высокий выход дифурилметана.

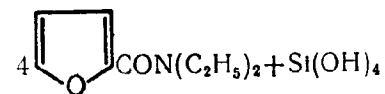
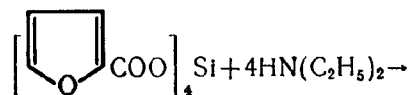
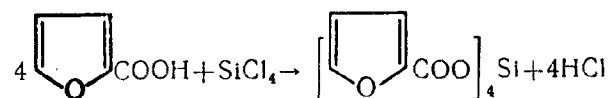
<sup>1</sup> T. Reichstein, A. Grüssner, H. Zschokke, *Helv. Chim. Acta*, **15**, 1066 (1932).

<sup>2</sup> H. Gilman, G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 3302 (1933).

<sup>3</sup> T. Shono, Y. Hachihama, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* **57**, 861 (1954) [*C. A.* **50**, 295c (1956)].

<sup>4</sup> D. Dinelli, G. B. Morini, *Gazz. Chim. Ital.* **67**, 312 (1938) [*C. A.* **32**, 155<sup>a</sup> (1938)].

### ДИЭТИЛАМИД ФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



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

### П о л у ч е н и е

В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с затвором, газопроводной трубкой, доходящей до дна колбы, и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 200 мл сухого бензола, 33,6 г (0,3 моля) фуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 128—132° (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, **1**, стр. 54) и 15,3 г (10,5 мл; 0,09 моля) четыреххлористого кремния. Смесь при перемешивании нагревается сначала при 60—70° (около 1,5—2 часов), а затем на кипящей водяной бане до практически полного прекращения выделения хлористого водорода; общая продолжительность нагревания составляет около 10—12 часов. Для полного удаления хлористого водорода через смесь в течение 15—20 минут пропускают ток сухого азота, охлаждают в ледяной бане, заменяют газопроводную трубку капельной воронкой и, продолжая перемешивание, по каплям прибавляют 14,6 г (0,2 моля) диэтиламина. По-

сле окончания прибавления смесь перемешивают 1 час при комнатной температуре, а затем еще 6—8 часов при нагревании сначала при 40—50° (около 1 часа), а потом на кипящей водяной бане. Охлажденный раствор отфильтровывают от осадка кремневой кислоты, который промывают небольшим количеством бензола, соединенный бензольный раствор промывают двумя порциями по 25 мл разбавленного раствора едкого натра (примечание 1), затем водой, и сушат над безводным сернокислым натрием. После отгонки бензола остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 108—109°/3 мм.

Выход 19,4—20,2 г, или 58,0—60,4% теоретического количества (примечание 2).

Диэтиламин фуран-2-карбоновой кислоты, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, мол. вес 167,21, —светло-желтая жидкость, нерастворимая в воде и растворяющаяся в органических растворителях; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0638; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5040.

### Примечания

1. Подкислением щелочного раствора можно выделить некоторое количество непрореагировавшей исходной кислоты.

2. Выход исчисляется из расчета на взятое в реакцию количество диэтиламина, составляющее 2/3 эквимолекулярного количества по сравнению с пирозлизовой кислотой.

### Другие способы получения

Диэтиламин фуран-2-карбоновой кислоты был получен действием диэтиламина на хлорангидрид кислоты<sup>1</sup>. Этот метод дает высокий выход амида, но имеет тот недостаток, что при его применении используется только половина взятого в реакцию количества диэтиламина; вторая половина выделяется в виде хлоргидрата.

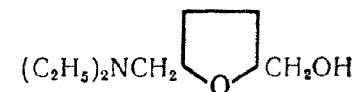
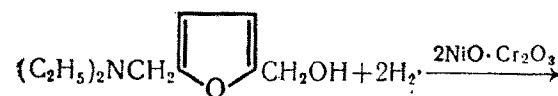
Описанный выше способ<sup>2</sup>, основанный на работе Ю. К. Юрьева и З. В. Беляковой<sup>3</sup>, разработавших общий метод получения диэтиламидов жирных кислот, обеспечивает полное использование вторичного амина.

<sup>1</sup> J. R. Willard, C. S. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. 73, 4805 (1951).

<sup>2</sup> А. Л. Мнджоян и др., ДАН АрмССР 27, 305 (1958).

<sup>3</sup> Ю. К. Юрьев, З. В. Белякова, ЖОХ 28, 3 (1958).

### 5-ДИЭТИЛАМИНОМЕТИЛ-ТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ



Предложили: А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян.  
Проверили: В. Г. Африкян, Э. А. Маркарян.

### Получение

В качающийся автоклав емкостью 150 мл помещают 36,6 г (0,2 моля) свежеперегнанного 5-диэтиламинометил-фурфуроилового спирта с т. кип. 120—122°/1 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 1, стр. 20), 35 мл сухого этилового спирта и 3,5 г (около 5% от общего количества загруженного вещества и растворителя) катализато-

ра—никеля на окиси хрома. После продувки автоклава водородом (примечание 1) подают в автоклав водород до давления 100 атм. Включив качание и обогрев, поднимают температуру до 140°; при этом давление повышается до 145—150 атм. Поглощение водорода начинается через 30—40 минут после достижения указанной температуры. По мере поглощения давление падает; поэтому периодически подают водород в автоклав для поддержания давления в интервале 120—150 атм.

После прекращения поглощения (примечание 2) дают автоклаву охладиться до комнатной температуры, спускают давление, извлекают продукт и промывают автоклав 3—4 раза абсолютным эфиром, порциями по 50 мл. Эфирные растворы присоединяют к основному продукту, фильтруют, промывают катализатор на фильтре небольшим количеством эфира, от фильтрата отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 100—102°/1 мм.

Выход 29,2—30,0 г, или 78,2—80,2% теоретического количества.

5-Диметиламинометил-тетрагидрофуруриловый спирт— $C_{10}H_{21}O_2N$ , мол. вес 187,28;  $d_4^{20}$  0,9841;  $n_D^{20}$  1,4665, представляет собой бесцветную подвижную жидкость, растворимую в спирте, эфире и др. органических растворителях и нерастворимую в воде.

### Примечания

1. Описание установки для каталитического гидрирования и методики проведения реакции см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 2, стр. 36—37.

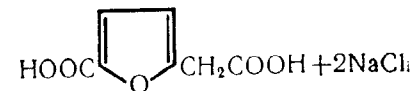
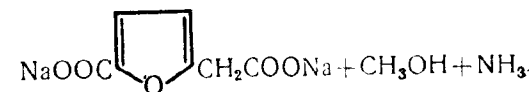
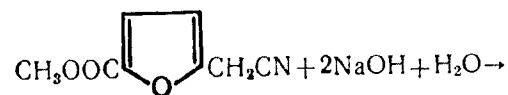
2. Процесс гидрирования продолжается 50—60 минут.

### Другие способы получения

5-Диэтиламинометил-тетрагидрофуруриловый спирт был получен только описанным способом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Миджоян и др., ДАН АрмССР 27, 305 (1958).

### 5-КАРБОКСИФУРИЛ-2-УКСУСНАЯ КИСЛОТА



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

### Получение

В полулитровую круглодонную колбу с тубусом, снабженную мешалкой с затвором и обратным холодильником, помещают раствор 19,8 г (0,12 моля) перекристаллизованного метилового эфира 5-цианметилфуран-2-карбоновой кис-

лоты с т. пл. 53—54° (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 2, стр. 50) в 60 мл 95%-ного спирта и к нему при перемешивании небольшими порциями прибавляют раствор 16,0 г (0,4 моля) едкого натра в 20 мл воды; при этом происходит разогревание смеси и окрашивание в красный цвет. При непрерывном перемешивании смесь кипятят на водяной бане в течение 24 часов; в колбе постепенно образуется желтый осадок соли.

Обратный холодильник заменяют нисходящим и, продолжая перемешивание, полностью отгоняют спирт. К оставшейся кашеце приливают 60 мл воды и после растворения остатка подкисляют темно-красный раствор до сильно-кислой реакции. Смесь оставляют стоять 2—2,5 часа, затем отфильтровывают и промывают осадок на фильтре небольшим количеством воды. Светло-коричневый сырой продукт очищают перекристаллизацией из 100 мл воды в присутствии 1 г животного угля. Получают 12,5—13,0 г или 61,2—63,6% теоретического количества светло-желтых (примечание) кристаллов с т. пл. 215—216°.

5-Карбоксифурил-2-уксусная кислота, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>, мол. вес 170,12, хорошо растворяется в спирте и горячей воде; вещество заметно растворимо и в холодной воде.

### П р и м е ч а н и я

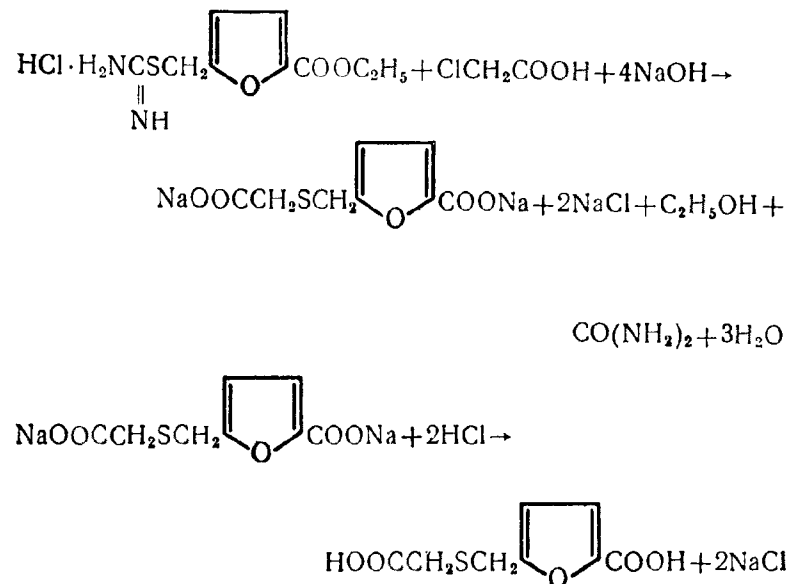
Анализ полученного продукта, несмотря на его светло-желтую окраску, дает удовлетворительные результаты. Бесцветное вещество может быть получено путем повторного кипячения с углем, что однако заметно снижает выход вследствие значительной растворимости вещества в воде.

### Другие способы получения

5-Карбоксифурил-2-уксусная кислота была получена также омылением этилового эфира 5-цианметилфуран-2-карбоновой кислоты<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> W. N. Haworth, W. G. M. Jones, J. Chem. Soc. 667 (1944).

### 5-КАРБОКСИФУРФУРИЛ-МЕРКАПТОУКСУСНАЯ КИСЛОТА



Предложили: А. Л. Миджоян, А. А. Ароян.  
Проверили: В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян.

### П о л у ч е н и е

В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 26,5 г (0,1 моля) хлористоводородной S-(5-карбокситфурил)тиомочевины (см. стр. 10), 14,2 г (0,15 моля) хлоруксусной кислоты и 50 мл этилового спирта. Содержимое колбы при перемешивании нагревают на кипящей водяной бане в течение 15—

20 минут, а затем, удалив водяную баню, в продолжение 1—1,5 часов из капельной воронки приливают раствор 24 г (0,6 моля) едкого натра в 80 мл воды и 120 мл этилового спирта. Кипячение и перемешивание продолжают еще 4—5 часов, после чего, заменив обратный холодильник нисходящим, при перемешивании отгоняют этиловый спирт (около 150—160 мл). Остаток переносят в стакан, охлаждают льдом и при помешивании подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго (расходуется около 35—40 мл кислоты). Смесь оставляют в холодильном шкафу 2—3 часа, после чего отсасывают выпавшую кислоту, промывают ее небольшим количеством холодной воды и сушат на воздухе. Сырой продукт весит 21,2 г и плавится при 147—148°. После перекристаллизации из 40 мл воды (примечание 1) получают 18,0—19,2 г или 83,2—88,8% теоретического количества чистой кислоты с т. пл. 153—154° (примечание 2).

5-Карбоксифурфурил-меркаптоуксусная кислота,  $C_8H_8O_5S$ , мол. вес 216,21, — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячей воде, спирте и уксусной кислоте, умеренно растворимое в холодной воде, плохо — в эфире и бензоле.

### Примечания

1. Карбоксифурфурил-меркаптоуксусная кислота заметно растворяется в холодной воде; поэтому для уменьшения потерь при проведении реакции и перекристаллизации сырого продукта следует избегать больших количеств воды.

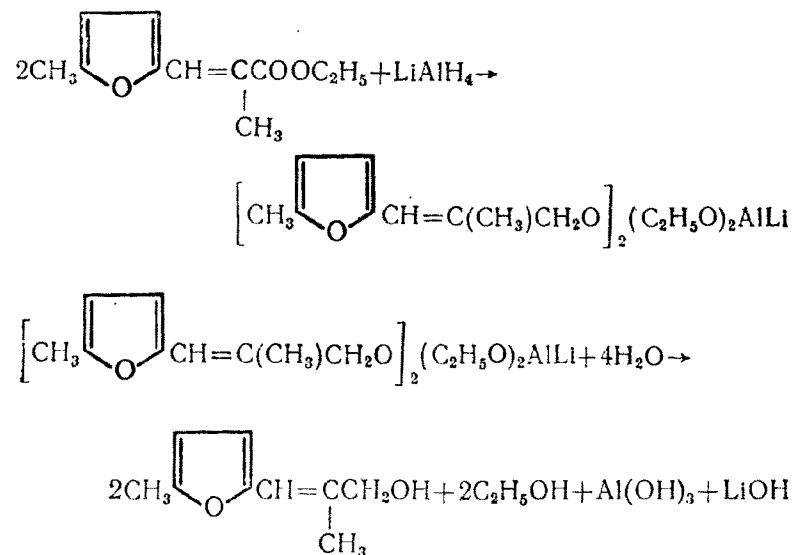
2. Аналогичным образом, с таким же, примерно, выходом 5-карбоксифурфурил-меркаптоуксусная кислота получается из хлористоводородной S-(5-карбметоксифурфурил) тиомочевины.

### Другие способы получения

Для получения 5-карбоксифурфурил-меркаптоуксусной кислоты был предложен<sup>1</sup> только описанный выше способ.

<sup>1</sup> А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, ДАН АрмССР 27, 101 (1958).

### $\alpha$ -МЕТИЛ-3-(5-МЕТИЛФУРИЛ-2) АЛЛИЛОВЫЙ СПИРТ



Предложили: А. Л. Миджоян, Э. А. Маркарян.  
Проверили: В. Г. Африкян, В. Е. Бадалян.

### Получение

В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с загвором, капельной воронкой и

обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают раствор 4,2 г (0,11 моля) алюмогидрида лития в 160 мл эфира (см. стр. 20). При перемешивании из капельной воронки по каплям прибавляют раствор 19,4 г (0,1 моля) этилового эфира  $\alpha$ -метил- $\beta$ -(5-метилфурил-2)акриловой кислоты с т. кип. 105—106°/2 мм (см. стр. 83) в 150 мл сухого эфира с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел. После окончания прибавления смесь умеренно кипятят на водяной бане в течение 40—50 минут и оставляют на ночь.

На следующий день при перемешивании по каплям прибавляют к реакционной смеси 20 мл воды (примечание), содержимое колбы отфильтровывают, ополаскивают колбу тремя порциями эфира по 50 мл и промывают ими осадок на фильтре. Соединенные эфирные фильтраты трижды промывают водой (по 25—30 мл), высушивают над безводным сернокислым натрием, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 124—125°/5 мм.

Выход 12,1—12,5 г, или 80,0—82,5% теоретического количества.

$\alpha$ -Метил- $\beta$ -(5-метилфурил-2)аллиловый спирт,  $C_9H_{12}O_2$ , мол. вес 152,19;  $d_4^{20}$  1,0498;  $n_D^{20}$  1,5305, — прозрачная жидкость, растворимая в эфире, спирте, ацетоне и др. органических растворителях и нерастворимая в воде.

### Примечания

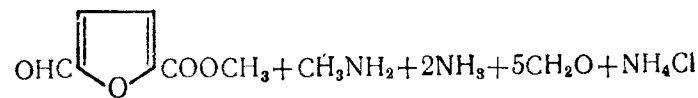
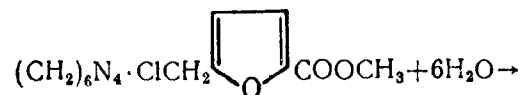
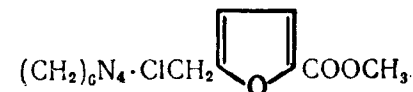
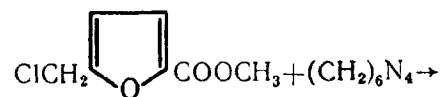
Разложение водой следует проводить очень осторожно, избегая слишком бурного кипения эфира.

### Другие способы получения

$\alpha$ -Метил- $\beta$ -(5-метилфурил-2)аллиловый спирт был получен только по приведенной выше прописи<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Миджоян и др., ДАН АрмССР 27, 305 (1958)

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



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

### Получение

В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с затвором и обратным холодильником, помещают 34,9 г (0,2 моля) метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 114—116°/3 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 1, стр. 36), 26,8 г уротропина и 80 мл хлороформа.

При перемешивании смесь кипятят на водяной бане в течение 2 часов, затем охлаждают, прибавляют 100 мл воды и продолжают перемешивание до полного растворения об-

разовавшейся четвертичной соли. С помощью делительной воронки отделяют водный слой от хлороформенного и последний экстрагируют двумя порциями воды по 50 мл.

Соединенные водные растворы помещают в полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с затвором и обратным холодильником, и при перемешивании нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 часов, после чего охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и снова, продолжая перемешивание, нагревают на кипящей водяной бане 1—1,5 часа. Затем прибавляют 2 г животного угля и продолжают нагревание и перемешивание еще полчаса, после чего отсасывают горячий раствор и фильтрат охлаждают ледяной водой. Выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством воды и высушивают на воздухе; получают 8,0—9,0 г вещества.

Из фильтрата экстрагированием 100—150 мл эфира выделяют еще 0,9—1,0 г кристаллов. Общий выход 9,0—10,0 г, или 28,8—32,0% теоретического количества; т. пл. 91—92° (примечание).

Метилловый эфир 5-формилфуран-2-карбоновой кислоты,  $C_7H_6O_4$ , мол. вес 154,11,—белое кристаллическое вещество, малорастворимое в холодной, хорошо растворимое в горячей воде и в обычных органических растворителях.

### П р и м е ч а н и я

Омылением метилового эфира спиртовым раствором едкого кали с выходом 61—62% может быть получена 5-формилфуран-2-карбоновая кислота.

### Другие способы получения

Метилловый эфир 5-формилфуран-2-карбоновой кислоты образуется при нагревании 5-кетоглюконата кальция в метаноле, насыщенном хлористым водородом<sup>1</sup>, при окислении метилового эфира тетраоксибутилфуран-2-карбоновой кислоты тетраацетатом свинца<sup>2</sup> и при гидролизе бис-(5,5'-карбметоксифурфурил)формацетала<sup>3</sup>. Это вещество получается также взаимодействием метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты со смесью нитропропана с метиллатом натрия<sup>4</sup> и окислением того же эфира азотной кислотой<sup>5</sup>.

Описанный в тексте способ дает наиболее удовлетворительные выходы метилового эфира 5-формилфуран-2-карбоновой кислоты.

<sup>1</sup> E. Votoček, A. Krošlak, Collection Czechoslov. Chem. Commun. **10**, 259 (1938).

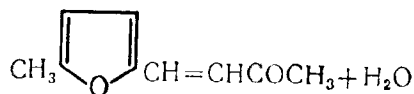
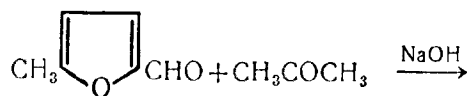
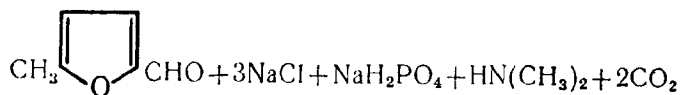
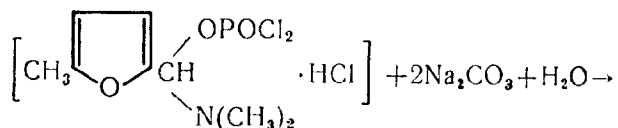
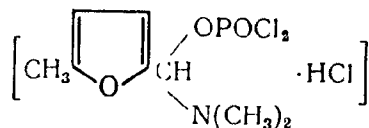
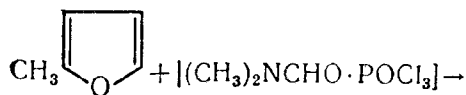
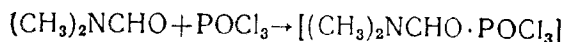
<sup>2</sup> I. Varga, Magyar Biol. Kutatointezet Munkai, **12**, 359 (1940).

<sup>3</sup> H. Akashi, R. Oda, J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect. **55**, 271 (1952).

<sup>4</sup> Английский пат. 705,950 (1954) [С. А. **49**, 2233a (1955)].

<sup>5</sup> O. Moldenhauer, A. Trautmann, W. Irion, R. Pflüger, H. Döser, D. Mastaglio, H. Marwitz, A. **580**, 12 (1953).

### 5-МЕТИЛФУРФУРАЛЬАЦЕТОН



Предложили: А. Л. Миджоян, З. К. Тарханян.  
Проверили: В. Г. Африкан, В. Е. Бадалян.

### П о л у ч е н и е

*5-Метилфурфурол.* В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой с затвором,

капельной воронкой, термометром и воздушным холодильником, помещают 14,6 г (0,2 моля) диметилформамида. Охладив холодильной смесью до 0°, пускают в ход мешалку и по каплям приливают в течение 30—40 минут 30,7 г (0,2 моля) хлорокиси фосфора с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 10°. По окончании прибавления смесь перемешивают еще 30 минут при 0° и затем, продолжая перемешивание, в течение получаса приливают 16,4 г (0,2 моля) свежеперегнанного сивьвана с т. кип. 64—65° (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 1, стр. 39); во время прибавления сивьвана температура смеси не должна подниматься выше 10°. Смесь оставляют стоять в охлаждающей бане при температуре 0—5° еще 30 минут, затем, удалив баню, дают температуре подняться до комнатной, оставляют еще на 30 минут и сливают в стакан, содержащий 200 мл ледяной воды. Нейтрализовав смесь углекислым натрием (55—60 г), оставляют ее на ночь. Выделившийся слой альдегида 3—4 раза экстрагируют эфиром, порциями по 50 мл, соединенные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 80—81°/12 мм. Получают 17,5—18,0 г или 79,4—81,7% теоретического количества 5-метилфурфуrolа в виде светло-желтой жидкости, растворимой в обычных органических растворителях.

*5-Метилфурфуральацетон.* В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 750 мл, снабженную мешалкой с затвором, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, помещают 55,0 г (0,5 моля) 5-метилфурфуrolа, 58,0 г (1 моль) ацетона и 350 мл воды.

Смесь при перемешивании охлаждают до 10° и приливают к ней в течение 5—10 минут 10 мл 33%-ного раствора едкого натра, поддерживая температуру постоянной до конца реакции. Удалив охлаждающую баню, перемешивание продолжают еще 4 часа, после чего прибавляют 10%-ную серную кислоту до кислой реакции на лакмус (расхо-

дуется около 43—45 мл 10%-ной серной кислоты). Отделяют нижний слой, а верхний, водный—трижды экстрагируют эфиром, порциями по 50 мл каждая. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, высушивают раствор над прокаленным серноокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 102—104°/3 мм; при стоянии вещество кристаллизуется; т. пл. 32—34°.

Выход 59,6—62,2 г, или 79,5—82,9% теоретического количества.

5-Метилфурфуральацетон, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, мол. вес 150,18,—светло-желтые игольчатые кристаллы, растворимые в обычных органических растворителях и нерастворимые в воде.

#### Другие способы получения

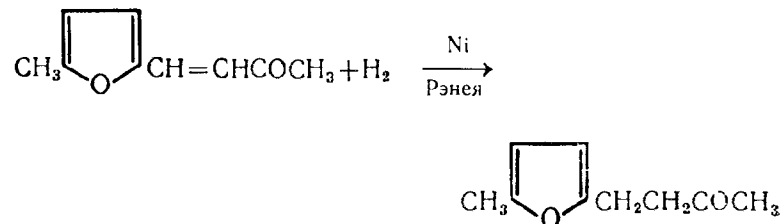
5-Метилфурфуральацетон получается конденсацией 5-метилфурфуrolа с ацетоном в растворе едкого натра<sup>1</sup>.

Приведенная выше пропись получения 5-метилфурфуrolа, используемого в качестве промежуточного вещества, предложена А. Л. Миджояном<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> К. Alder, C. H. Schmidt, Ber. 76, 183 (1943).

<sup>2</sup> А. Л. Миджоян и др., ДАН АрмССР 27, 305 (1953).

#### 5-МЕТИЛФУРФУРИЛАЦЕТОН



Предложили: А. Л. Миджоян, З. К. Тархаян.  
Проверили: В. Г. Африкян, В. Е. Бадляян.

#### П о л у ч е н и е

В качающийся автоклав емкостью 150 мл помещают 30 г (0,2 моля) 5-метилфурфуральацетона с т. пл. 32—34° (см. стр. 50), 2 г свежеприготовленного никелевого катализатора Рэнея и 10—15 мл воды.

Автоклав продувают и заполняют водородом (примечание 1) до давления 40 атм., после чего включают качание и обогрев; при повышении температуры до 160° давление достигает 55 атм. Поглощение водорода начинается через 15—20 минут после достижения указанных условий. Для поддержания давления в интервале 50—55 атм. время от времени подают в автоклав водород; весь процесс гидрогенизации продолжается 1—1,5 часа (примечание 2).

После прекращения поглощения дают автоклаву охладиться до комнатной температуры, спускают давление, извлекают продукт и промывают автоклав 3 раза эфиром, порциями по 40—50 мл. Эфир присоединяют к основному продукту, отфильтровывают от катализатора, отделяют водный слой, а эфирный раствор высушивают прокаленным серно-

кислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 84—87°/1 мм.

Выход 24,8—25,4 г или 81,6—83,5% теоретического количества.

5-Метилфурфурилацетон, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, мол. вес 152,20; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9982; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4470,—светло-желтая жидкость, хорошо растворимая в спирте, эфире, ацетоне и др. органических растворителях и нерастворимая в воде; при хранении вещество темнеет.

### Примечания

1. Описание установки для каталитического гидрирования и методики проведения опыта см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 2, стр. 36—37.

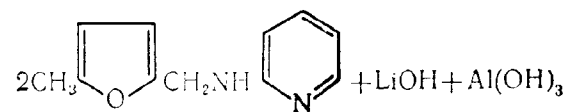
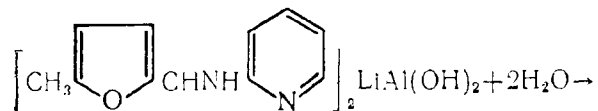
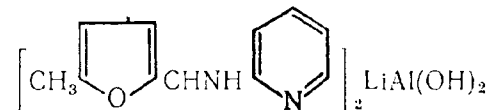
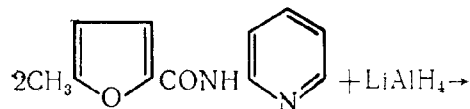
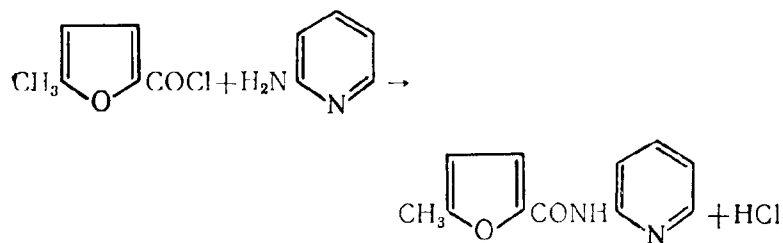
2. Для гидрогенизации взятого количества 5-метилфурфуриалацетона требуется около 5 лигров водорода.

### Другие способы получения

5-Метилфурфуриалацетон был получен также восстановлением 5-метилфурфуриалацетона в присутствии палладиевого катализатора<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> К. Alder, С. Н. Schmidt. Ber. 76, 183 (1943).

### 5-МЕТИЛФУРФУРИЛ-2-ПИРИДИЛАМИН



Предложили: А. Л. Миджоян, М. Т. Григорян.  
Проверили: О. Л. Миджоян, М. А. Калдриян.

### Получение

2-Пиридиламид 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты.  
В круглодонную колбу емкостью 200 мл помещают 28,9 г

(0,2 моля) хлорангидрида 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты с т. пл. 30—33° (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 1, стр. 67) и 40—50 мл сухого бензола. При помешивании и охлаждении холодной водой небольшими порциями приливают раствор 18,8 г (0,2 моля) 2-аминопиридина, растворенного в 50—60 мл теплого (30—40°) сухого бензола. Колбу присоединяют к обратному холодильнику с хлоркальциевой трубкой и кипятят реакционную смесь на водяной бане в течение 4 часов. По охлаждении прибавляют 130—150 мл насыщенного раствора углекислого натрия, перемешивают стеклянной палочкой до растворения осадка, отделяют бензольный слой от водного и последний дважды экстрагируют эфиром, порциями по 50 мл, которые присоединяют к бензольному раствору. Раствор промывают 20 мл воды и высушивают над безводным сернистым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 154—155°/1 мм. Амид в приемнике кристаллизуется; т. пл. 102—106° (примечание).

Выход 29,6—31,4 г, или 73,3—77,7% теоретического количества.

*Восстановление.* В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают раствор 3,8 г (0,1 моля) алюмогидрида лития в 145 мл эфира (см. стр. 20). При перемешивании в течение 25—30 минут из капельной воронки приливают раствор 10,1 г (0,05 моля) 2-пиридиламида 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты в 150 мл сухого бензола. По окончании прибавления смесь кипятят на водяной бане в течение 3 часов.

К охлаждаемой водой реакционной смеси при перемешивании по каплям прибавляют 20 мл воды, содержимое колбы отфильтровывают, осадок на фильтре тщательно отсасывают и промывают его 3—4 раза эфиром, порциями по 60—80 мл. Соединенные фильтраты дважды промывают во-

дой по 25 мл и высушивают над безводным сернистым натрием. Отогнав эфир, остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 132—133°/1 мм. При стоянии вещество кристаллизуется; т. пл. 67—68°.

Выход 8,7—8,8 г, или 92,4—93,5% теоретического количества.

5-Метилфурфурил-2-пиридиламин,  $C_{11}H_{12}ON_2$ , мол. вес 188,23,—бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в органических растворителях и нерастворимое в воде. При стоянии вещество темнеет.

### Примечания

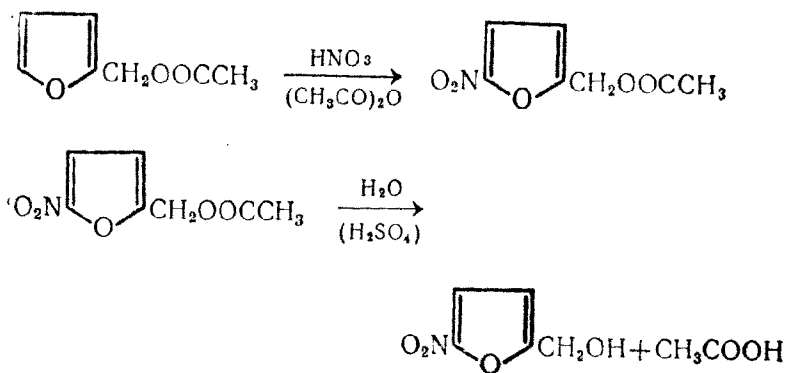
После перекристаллизации из спирта амид плавится при 112—113°.

### Другие способы получения

5-Метилфурфурил-2-пиридиламин был получен только по приведенной выше прописи<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Миндоян и др., ДАН АрмССР 27, 305 (1958).

## 5-НИТРОФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ



Предложили: А. Л. Миджоян, С. Г. Агбальян.  
 Проверили: О. Л. Миджоян, А. Н. Григорян.

### П о л у ч е н и е

*5-Нитрофурфурилацетат.* В полулитровую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и термометром, помещают 130 г уксусного ангидрида (примечание 1). Колбу охлаждают смесью льда с солью и при перемешивании добавляют 50 г азотной кислоты уд. веса 1,44 с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 0°. По окончании прибавления в колбу вносят 0,5 г безводной фосфорной кислоты.

Отдельно готовят смесь 23 г (0,2 моля) свежеперегнанного фурфурилацетата с т. кип. 67—70°/7 мм (см. стр. 76) и 60 г уксусного ангидрида и прибавляют ее к иитрующей смеси при —14,—12° примерно за полтора часа. Затем уда-

ляют охлаждающую баню и при температуре реакционной смеси—10° сливают ее на 400 г колотого льда. Уксусный ангидрид частично нейтрализуют прибавлением 100 мл концентрированного водного аммиака; при этом выделяется желтое масло. Через 30 минут водный слой осторожно сливают, масло промывают 100 мл воды и снова сливают ее. Прибавляют к маслу смесь 90 мл пиридина и 135 мл воды и оставляют полученный светло-коричневый раствор на несколько дней, время от времени растирая стенки сосуда стеклянной палочкой, чтобы вызвать кристаллизацию продукта (примечание 2). Выпавший в виде светло-коричневых кристаллов нитрофурфурилацетат отфильтровывают и промывают 200 мл воды. Выход 18,5—20,0 г, или 49,6—53,7% теоретического количества; т. пл. 43°. Сырой продукт достаточно чист для гидролиза в нитрофурфуриловый спирт (примечание 3).

*Гидролиз.* В полулитровую круглодонную колбу, снабженную мешалкой и воздушным холодильником, помещают 18,5 г (0,1 моля) сырого нитрофурфурилацетата и 200 мл 5%-ной серной кислоты. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 20—25 минут. Охлажденный гидролизат экстрагируют 4—5 раз эфиром, порциями по 50 мл, эфирные экстракты высушивают прокаленным сернокислым натрием. Остаток после отгонки эфира перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 157—158°/5 мм; отогнанное вещество при стоянии кристаллизуется; т. пл. 32°.

Выход 11,5—12,1 г, или 71,6—74,0% теоретического количества.

5-Нитрофурфуриловый спирт, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N, мол. вес 143,10, — светло-желтое кристаллическое вещество, растворимое в обычных органических растворителях и нерастворимое в воде.

## Примечания

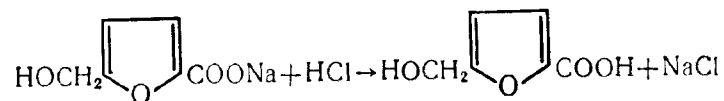
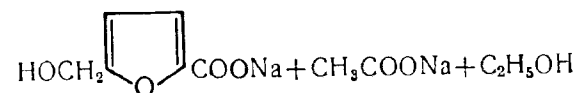
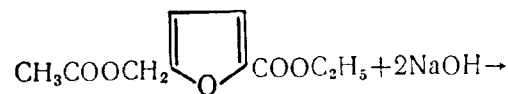
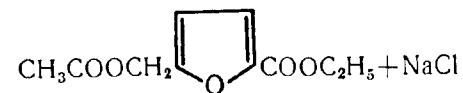
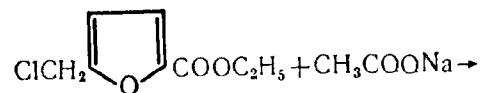
1. Применялся 97%-ный уксусный ангидрид.
2. Кристаллизация происходит быстро и заканчивается за сутки при заражении пиридинового раствора кристаллами готового нитрофурфурилацетата.
3. После перекристаллизации из спирта температура плавления полученного продукта повышается до 48—49°.

## Другие способы получения

5-Нитрофурфуримовый спирт готовят гидролизом 5-нитрофурфурилацетата, в свою очередь получаемого нитрованием фурфурилацетата азотной кислотой уд. веса 1,51 при  $-20^{\circ}$  или азотной кислотой уд. веса 1,44 в присутствии катализатора—безводной фосфорной кислоты при  $-25^{\circ}$ .

<sup>1</sup> H. Gilman, G. F. Wright, J. Am Chem. Soc. **53**, 1923 (1931).

<sup>2</sup> H. Saikachi, R. Kimura, H. Hoshida, J. Pharm. Soc. Japan. **73**, 1132 (1953) [C. A. **48**, 12072b (1954)].



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

## Получение

*Этиловый эфир 5-ацетоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты.* В полулитровую двухгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с затвором и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 37,7 г (0,2 моля) этилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой ки-

слоты (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 1, стр. 37), 24,6 г (0,3 моля) безводного уксуснокислого натрия и 200 мл ледяной уксусной кислоты (примечание 1). Перемешиваемую смесь нагревают на открытом огне в течение 5—6 часов так, чтобы содержимое колбы энергично кипело; при нагревании уксуснокислый натрий растворяется и, спустя 20—25 минут, начинается обильное выделение хлористого натрия.

После охлаждения смесь сливают в стакан, содержащий 300 мл воды со льдом и 3—4 раза экстрагируют эфиром, порциями по 50—75 мл. Соединенные эфирные экстракты дважды промывают водой (по 100 мл), 150 мл, 15%-ного раствора углекислого натрия, снова 100 мл воды и сушат над обезвоженным сернокислым натрием. Растворитель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 130—131°/1 мм (примечание 2).

Выход 31,5—34,2 г, или 74,2—80,5% теоретического количества.

При стоянии вещество кристаллизуется; перекристаллизованное из петролейного эфира, оно плавится при 43—45°.

**Гидролиз.** В двухгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой с затвором и обратным холодильником, помещают 31,8 г (0,15 моля) этилового эфира 5-ацетоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты и 80 мл 20%-ного водного раствора едкого натра. При перемешивании нагревают смесь на кипящей водяной бане в течение 2,5—3 часов. После охлаждения щелочной раствор промывают 20—25 мл эфира и при помещивании и охлаждении ледяной водой обрабатывают концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго (примечание 3). Смесь оставляют на 2,5—3 часа в холодильном шкафу, фильтруют и фильтр промывают 20—25 мл ледяной воды; получают 16,2—18,5 г, или 76,0—84,5% теоретического количества высушенного на воздухе вещества с т. пл. 163—164° (с разложением) (примечания 4 и 5).

5-Оксиметилфуран-2-карбоновая кислота,  $C_6H_6O_4$ , мол. вес 142,10,—кристаллическое вещество, хорошо растворимое в спирте и горячей воде, умеренно—в холодной воде и плохо—в эфире и бензоле.

### Примечания

1. Вместо ледяной уксусной кислоты можно использовать в качестве растворителя абсолютный этиловый спирт, однако при этом значительно увеличивается продолжительность реакции.

2. Описанным способом, с таким же примерно выходом, может быть получен метиловый эфир 5-ацетоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты.

3. 5-Оксиметилфуран-2-карбоновая кислота умеренно растворима в холодной воде; поэтому для гидролиза эфира и осаждения кислоты необходимо использовать концентрированные растворы едкого натра и соляной кислоты, но с таким расчетом, чтобы количество воды было достаточно для растворения образующихся натриевых солей.

4. Кислота окрашена в соломенно-желтый цвет; бесцветную кислоту, плавающую при той же температуре, можно получить перекристаллизацией из 40—50 мл воды или метилового спирта в присутствии животного угля.

5. Аналогичным образом, с таким же выходом 5-оксиметилфуран-2-карбоновая кислота получается при омылении метилового эфира 5-ацетоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты.

### Другие способы получения

5-Оксиметилфуран-2-карбоновая кислота образуется при кипячении 5-бромметилфурфурола с окисью серебра и водой<sup>1</sup>, а также окислением 5-оксиметилфурфурола аммиачным раствором окиси серебра<sup>2</sup>. Эта кислота была получена также

гидролизом 5-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты водой<sup>3</sup> или 5-ацетоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты гидроокисью бария<sup>4</sup> и омылением метилового эфира 5-формилоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты, образующегося наряду с другими веществами при взаимодействии метилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты с параформальдегидом в смеси муравьиной и серной кислот<sup>5</sup>.

Описанный выше метод<sup>6</sup> отличается доступностью исходных веществ и высокими выходами промежуточного и конечного продуктов.

<sup>1</sup> Н. J. Н. Fenton, M. Gostling, J. Chem. Soc. 75, 429 (1899).

<sup>2</sup> J. Kiermayer, Chem. Zeit. 19, 1004 (1895).

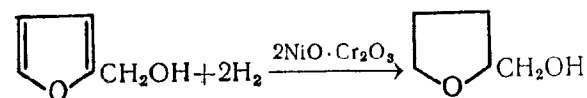
<sup>3</sup> Н. В. Hill, W. L. Jennings, Am. Chem. J. 15, 181 (1893).

<sup>4</sup> E. Fischer, E. Andreae, Ber. 36, 2590 (1903).

<sup>5</sup> O. Moldenhauer, W. Irion, D. Mastaglio, H. Marwitz, A. 580, 169 (1953).

<sup>6</sup> А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, ДАН АрмССР 27, 101 (1958).

## ТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ



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

## П о л у ч е н и е

В качающийся автоклав емкостью 150 мл помещают 70 г (0,71 моля) свежеперегнанного фурфуролового спирта с т. кип. 81—82°/18 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 1, стр. 54; 2, стр. 79) и 3,5 г катализатора—никеля на окиси хрома (примечание 1). В автоклав подают водород до 100 атм. (примечание 2) и при непрерывном покачивании нагревают до 160°; при этом давление повышется до 160 атм. В этих условиях начинается поглощение водорода. По мере поглощения давление в автоклаве падает; поэтому периодически подают в автоклав водород для поддержания давления в интервале 120—160 атм.

Необходимое количество водорода (32 л) поглощается за 2 часа. После окончания реакции автоклав дают охладиться до комнатной температуры, спускают давление, гидrogenизат сливают в стакан и ополаскивают автоклав тремя порциями абсолютного эфира, по 50 мл каждая. Эфирный раствор отфильтровывают от катализатора и последний промывают на фильтре небольшим количеством эфира. После отгонки эфира гидrogenизат перегоняют в вакууме; тетрагидрофурфуроловый спирт перегоняется при 77—78°/20 мм (примечание 3).

Выход 62,6—64,0 г, или 86—88% теоретического количества.

Тетрагидрофуруриловый спирт,  $C_5H_{10}O_2$ , мол. вес 102,14;  $d_4^{20}$  1,0550,  $n_D^{20}$  1,4345, — бесцветная подвижная жидкость, не темнеющая при хранении и хорошо растворимая в спирте, эфире и др. органических растворителях.

### Примечания

1. В качестве катализатора можно использовать и никель Рэнея.

2. Описание установки для каталитического гидрирования, методики заполнения автоклава водородом, проведения реакции и разгрузки автоклава см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 2, стр. 36—37.

3. Полученный описанным способом тетрагидрофуруриловый спирт достаточно чист; при смешении с концентрированной серной кислотой он остается бесцветным, что указывает на отсутствие исходного фурурилового спирта.

### Другие способы получения

Тетрагидрофуруриловый спирт получают каталитическим восстановлением фурурилового спирта в автоклаве при температурах 120—140° над никелевым катализатором Рэнея<sup>1</sup> или над никелем, нанесенным на кизельгур<sup>2</sup>.

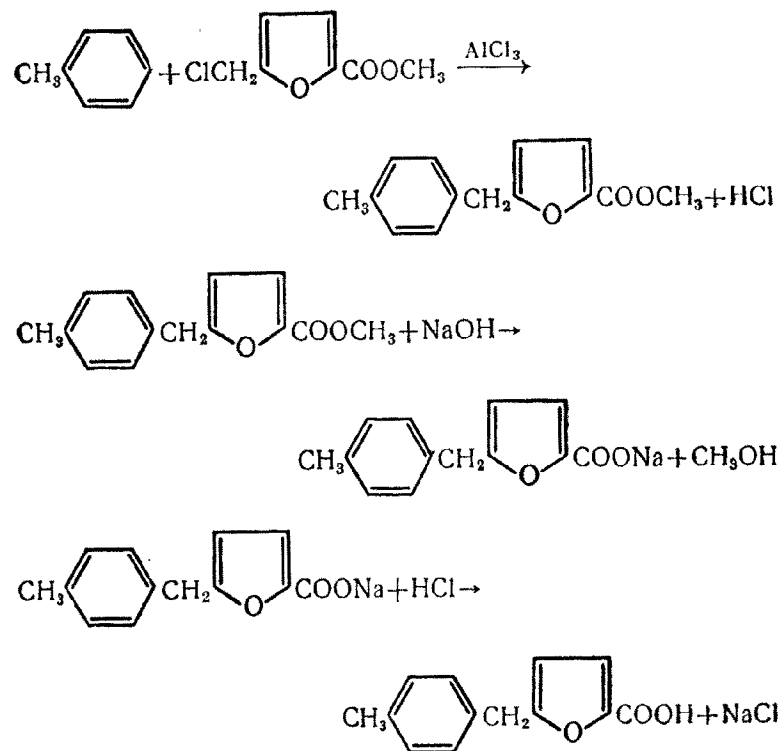
Тетрагидрофуруриловый спирт получается также последовательным восстановлением фурурола над меднохромовым катализатором, а затем (в том же автоклаве) над никелем на кизельгуре<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> H. E. Burdick, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. 56, 438 (1934); B. H. Wojcik, Ind. Eng. Chem. 40, 210 (1948).

<sup>2</sup> M. Katsuno, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 46, 114 (1943) [С. А. 43, 1718i (1949)].

<sup>3</sup> S. Katsuno, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 47, 103 (1944) [С. А. 43, 1719d (1949)]; Английский пат. 608,540 (1943) [С. А. 43, 4700i (1949)]; Итальянский пат. 475.353 (1952) [С. А. 49, 11018g (1955)].

### 5-п-ТОЛИЛМЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА



Предложил: А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян.  
Проверил: В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян.

### Получение

*Метилловый эфир 5-п-толилметилфуран-2-карбоновой кислоты.* В трехгорлую круглодонную колбу емкостью

250 мл, снабженную мешалкой с затвором и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 34,9 г (0,2 моля) метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 114—116°/3 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 1, стр. 36) и 120 мл сухого толуола. При энергичном перемешивании, в течение 1 часа, вносят в реакционную смесь небольшими порциями 20 г (0,15 моля) безводного хлористого алюминия (примечание 1). После прибавления хлористого алюминия продолжают перемешивание смеси в течение 1,5—2 часов при комнатной температуре, а затем еще 2—2,5 часа при нагревании на водяной бане (температура бани 70—75°) (примечание 2).

После окончания нагревания, продолжая перемешивание смеси и охлаждая ее, вносят в колбу небольшими кусочками 15—20 г льда и приливают разбавленной (1:1) соляной кислоты (около 50 мл) до растворения осадка. Толуольный слой отделяют от водного, последний экстрагируют тремя порциями эфира по 25—30 мл, которые присоединяют к основному раствору. Раствор промывают 25—30 мл воды и высушивают прокаленным сернокислым натрем. Эфир отгоняют, остаток толуола удаляют в вакууме водоструйного насоса и полученный продукт перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 157—158°/2 мм. Выход метилового эфира 5-л-толилметилфуран-2-карбоновой кислоты, получаемого в виде бесцветной подвижной жидкости, составляет 37,2—39,0 г или 80,7—84,7% теоретического количества.

*Гидролиз.* В круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 23 г (0,1 моля) метилового эфира 5-л-толилметилфуран-2-карбоновой кислоты и 80 мл 10%-ного раствора едкого натра и при перемешивании нагревают на водяной бане 1—1,5 часа; за это время маслянистый слой эфира полностью исчезает. Охлажденный щелочной раствор промывают 20—25 мл эфира и подкисляют разбавленной соляной ки-

слотой до кислой реакции на конго. Выделившуюся кислоту отсасывают, промывают 40—50 мл холодной воды и высушенный на воздухе сырой продукт перекристаллизовывают из 150 мл смеси бензола с петролейным эфиром (1:1) (примечание 3).

Выход чистого продукта, плавящегося при 110—112°, 17,4—18,0 г, или 80,4—83,3% теоретического количества (примечание 4).

5-л-Толлилметилфуран-2-карбоновая кислота,  $C_{13}H_{12}O_3$ , мол. вес 216,23,—бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в обычных органических растворителях и нерастворимое в воде.

### Примечания

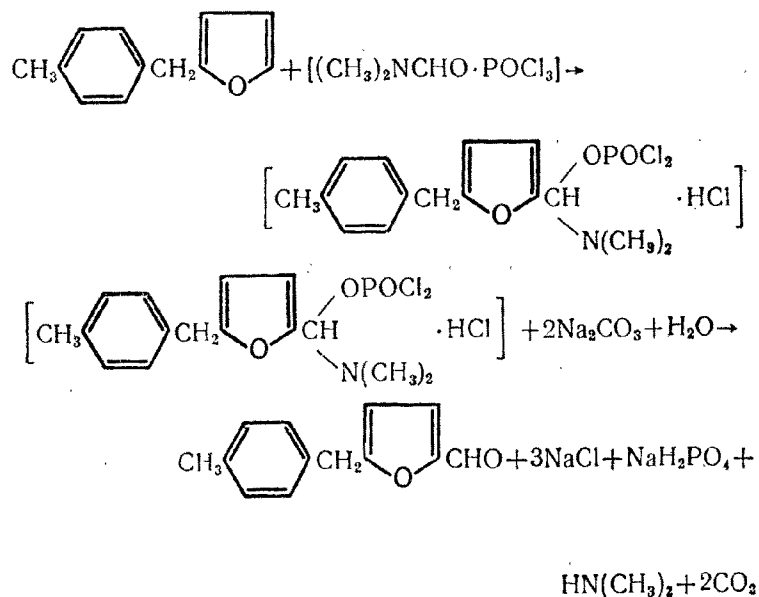
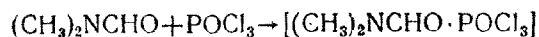
1. Уменьшение количества хлористого алюминия приводит к значительному снижению выхода.
2. Указанная температура является оптимальной; при более высокой температуре имеет место заметное осмоление, а при более низкой—реакция не идет до конца.
3. При гидролизе свежеперегнанного метилового эфира кислота получается в довольно чистом состоянии (т. пл. 108°) и без перекристаллизации пригодна для дальнейшего синтетического использования. Очистка сырого продукта кипячением раствора натриевой соли с животным углем дает 92,5% вещества с т. пл. 109—110°.
4. Выпариванием 1/4 объема маточного раствора можно выделить еще 1—1,5 г чистого вещества.

### Другие способы получения

5-л-Толлилметилфуран-2-карбоновая кислота и ее метиловый эфир были получены только описанным выше способом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Миджоян и др., ДАН АрмССР 27, 305 (1958)

### 5-п-ТОЛИЛМЕТИЛФУРФУРОЛ



Предложили: А. Л. Миджоян, Э. А. Маркарян.  
Проверили: В. Г. Африкян, В. Е. Бадалян.

### П о л у ч е н и е

В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой с затвором, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 10,9 г (0,15 моля) диметилформамида (примечание 1) и, охладив

колбу охладительной смесью до 0°, при интенсивном перемешивании по каплям прибавляют 23,0 г (0,15 моля) свежеперегнанной хлорокиси фосфора с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 10° (примечание 2). Прилив все количество хлорокиси фосфора, на что требуется 10—15 минут, смесь перемешивают при 0° еще 30 минут, после чего из капельной воронки приливают 17,2 г (0,1 моля) *n*-толилфурфил-2-метана с т. кип. 117—118°/10 мм (см. стр. 72). Скорость прибавления регулируют так (20—30 минут), чтобы температура смеси не поднималась выше 10° (примечание 2). Реакционную смесь оставляют стоять при 0° на 30 минут, после чего, удалив охлаждающую баню, дают температуре подняться до комнатной и оставляют еще на 30 минут.

Реакционную смесь сливают в стакан, содержащий 200 мл ледяной воды, нейтрализуют карбонатом натрия (34—35 г) и оставляют на ночь. Выделившийся слой альдегида отделяют, а водный—3 раза экстрагируют эфиром, порциями по 30 мл, которые присоединяют к основному продукту. Раствор высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 138—140°/1 мм; при стоянии вещество закристалливывается; после перекристаллизации из абсолютного эфира т. пл. 82—84°.

Выход 15,4—15,8 г, что составляет 76,9—78,9% теоретического количества.

5-*n*-Толлилметилфурфурол, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, мол. вес 200,24,— мелкокристаллическое вещество соломенно-желтого цвета, растворимое в органических растворителях и нерастворимое в воде; при стоянии темнеет.

### П р и м е ч а н и я

1. Диметилформамид с т. кип. 76°/39 мм был получен по способу Митчеля и Райда<sup>1</sup>.

2. Прибавление первых капель хлорокиси фосфора, а затем и *n*-толилфурил-2-метана вызывает бурную реакцию; во избежание повышения температуры реакционную смесь следует тщательно охлаждать.

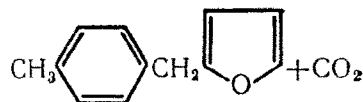
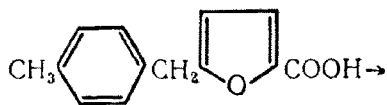
### Другие способы получения

5-*n*-Толлилметилфурфурол получен только по приведенной выше прописи<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> J. A. Mitchell, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. 53, 1879 (1931).

<sup>2</sup> А. Л. Мнджоян и др., ДАН АрмССР 27, 301 (1958).

### *n*-ТОЛИЛФУРИЛ-2-МЕТАН



Предложили: А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян.  
Проверили: В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян.

### П о л у ч е н и е

В двугорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную термометром, доходящим до дна колбы, и об-

ратным холодильником, помещают 21,6 г (0,1 моля) 5-*n*-толилметилфуран-2-карбоновой кислоты, с т. пл. 110° (см. стр. 67) и умеренно нагревают до расплавления, после чего усиливают нагревание. Выделение углекислоты, начинающееся при 185—190°, протекает с удовлетворительной скоростью при 200—210° и полностью заканчивается при 220—230°. Весь процесс декарбонирования длится 50—60 минут.

Продукт реакции переносят в колбу Клайзена и перегоняют в вакууме при 117—118°/10 мм. Выход 15,2—15,6 г, или 88,3—90,6% теоретического количества.

*n*-Толлилфурил-2-метан, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O, мол. вес 172,22, — бесцветная жидкость, растворимая в органических растворителях и нерастворимая в воде;  $d_4^{20}$  1,0367;  $n_D^{20}$  1,5426.

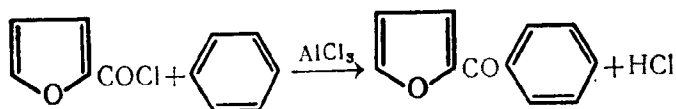
### Другие способы получения

*n*-Толлилфурил-2-метан был получен только описанным выше способом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Мнджоян и др., ДАН АрмССР 27, 305 (1958).

## ФУРИЛ-2-ФЕНИЛКЕТОН

(Бензоилфуран)



Предложили: А. Л. Миджоян, Г. Л. Папаян.  
Проверили: В. Г. Африкян, А. А. Дохикян.

### П о л у ч е н и е

В полулитровую четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, термометром, доходящим до дна, и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 65 г (0,5 моля) хлорангидрида фуран-2-карбоновой кислоты с т. кип. 89—90°/32 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 1, стр. 68) и 250 мл сухого бензола. Пустив в ход мешалку, в течение 30—40 минут вносят небольшими порциями 66,5 г (0,5 моля) безводного хлористого алюминия; при этом температура реакционной смеси повышается до 35—37°. По окончании прибавления смесь нагревают на водяной бане (температура смеси 75—80°) в течение 4 часов, затем дают охладиться до комнатной температуры и при внешнем охлаждении проточной водой вносят в колбу 100—150 г измельченного льда. Для растворения образовавшейся гидроокиси алюминия приливают 150—175 мл разбавленной соляной кислоты; осадок, образовавшийся на дне и стенках колбы, при этом полностью растворяется.

Бензольный слой отделяют от водного, последний дважды экстрагируют бензолом, порциями по 50 мл, соединенные бензольные растворы промывают водой, 10%-ным раствором углекислого натрия, снова водой до нейтральной

реакции промывных вод и высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгонки бензола оставшееся масло перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 125—127°/2 мм.

Выход 79,2—83,4 г, или 92,5—95,2% теоретического количества.

2-Фурилфенилкетон,  $C_{11}H_8O_2$ , мол. вес 172,17;  $d_4^{20}$  1,1834;  $n_D^{20}$  1,5920,—светло-зеленоватое маслообразное вещество, нерастворимое в воде, растворимое в эфире, спирте и др. органических растворителях.

### Другие способы получения

2-Фурилфенилкетон получается с выходами 40—70% взаимодействием фурана с бензойным ангидридом<sup>1,2,3</sup> и хлористым бензоилом<sup>3</sup> в присутствии различных катализаторов (хлористый алюминий, хлорное олово, комплексы фтористого бора). Бензоилфуран был получен из фурана и бензойной кислоты в присутствии фосфорного ангидрида<sup>4</sup>, а также взаимодействием нитрила пирролизиновой кислоты с магниибромфенилом<sup>5</sup>.

Описанный выше способ, разработанный на основе работы Марка<sup>6</sup>, дает наиболее высокие выходы кетона.

<sup>1</sup> Я. Л. Гольдфарб, Л. М. Сморгонский, ЖОХ 8, 1523 (1938).

<sup>2</sup> H. D. Hartough, A. I. Kosak, J. Am. Chem. Soc. 69, 3093 (1947).

<sup>3</sup> H. D. Hartough, Американский пат. 2,515,123 (1950) [С. А., 44, 8955d (1950)].

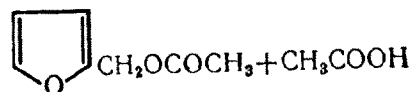
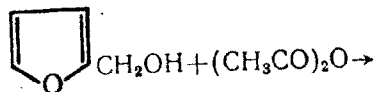
<sup>4</sup> H. D. Hartough, A. I. Kosak, J. Am. Chem. Soc. 69, 3098 (1947).

<sup>5</sup> Y. Asahina, Y. Murayama, Archiv der Pharmazie 252, 448 (1914) [С. А.].

<sup>6</sup> R. Marquis, С. r. 129, 111 (1899).

## ФУРФУРИЛОВЫЙ ЭФИР УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

(Фурфурилацетат)



Проверили: О. Л. Милжоян, В. Х. Ростомбекия.

### П о л у ч е н и е

В трехлитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с затвором и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают смесь 0,5 л бензола, 300 г (3,05 моля) свежеперегнанного фурфурилового спирта с т. кип. 75—77°/15 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 1, стр. 54; 2, стр. 79), 112,5 г (1,35 моля) измельченного безводного уксуснокислого натрия и 325 г (3,2 моля) свежеперегнанного уксусного ангидрида. Смесь при перемешивании (примечание 1) кипятят на водяной бане в течение 4 часов. После охлаждения реакционную смесь сливают в 2 л холодной воды. Бензольный слой отделяют от водного, смешивают его с 250 мл 5%-ного раствора углекислого натрия и перемешивают в течение 2 часов. Отделив бензольный раствор от водного слоя, промывают его пятью порциями воды и, не высушивая раствора (примечание 2), отгоняют растворитель при атмосферном давлении (отгоняется около 400—450 мл бензола). Оставшуюся жидкость перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 69—70°/7 мм.

Выход 375—400 г, или 87—93% теоретического количества (примечание 3).

Фурфуриловый эфир уксусной кислоты,  $C_7H_8O_3$ , мол. вес 140,13;  $d_4^{20}$  1,1168;  $n_D^{20}$  1,4480, — бесцветная жидкость, растворимая в спирте, эфире и др. органических растворителях и нерастворимая в воде. При хранении вещество темнеет.

### П р и м е ч а н и я

1. Перемешивание необходимо для предотвращения спекания уксуснокислого натрия.

2. Имеющаяся в растворе влага полностью удаляется с перегоняющимся бензолом.

3. Полученный фурфурилацетат содержит некоторое количество (до 5—6%) фурфурилового спирта, который очень трудно отделить фракционной перегонкой вследствие близости температур кипения спирта и ацетата. Такой препарат фурфурилацетата вполне пригоден для большинства препаративных целей.

### Другие способы получения

Фурфуриловый эфир уксусной кислоты обычно получают этерификацией фурфурилового спирта нагреванием с уксусным ангидридом или со смесью уксусного ангидрида и уксуснокислого натрия<sup>1</sup>. Фурфурилацетат получается также кипячением смеси фурфурилового спирта с уксусной кислотой в бензольном растворе в присутствии плавленого хлористого кальция<sup>2</sup>, пропусканием кетена через фурфуриловый спирт в присутствии мочевины<sup>3</sup>, а также ацетилированием фурфурилового спирта винилацетатом<sup>4</sup>.

Выше изложена пропись, описанная в сборнике „Синтезы органических препаратов“<sup>4,5</sup>.

<sup>1</sup> L. Wissell, B. Tollens, A. 272, 303 (1892); J. E. Zanetti, J. Am. Chem. Soc. 47, 535 (1925).

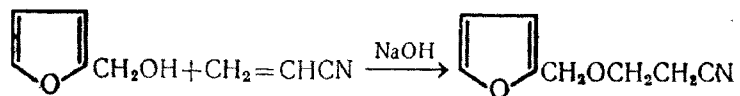
<sup>2</sup> С. С. Guainazzi, Pitture e vernici. 4, 181 (1948) [С. А. 43, 4252h (1949)].

<sup>3</sup> А. А. Пономарев, Ю. Б. Исаев. ЖОХ 21, 1045 (1951).

<sup>4</sup> А. Н. Кост, А. М. Юркевич, ЖОХ 23, 1738 (1953).

<sup>5</sup> Сборник „Синтезы органических препаратов“, т. 1, стр. 453, ИЛ Москва, 1949.

### β-ФУРФУРИЛОКСИПРОПИОНИТРИЛ



Предложили: А. Л. Миджоян, А. А. Ароян.

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

### П о л у ч е н и е

В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с затвором, термометром и обратным холодильником, помещают 49,0 г (0,5 моля) свежеперегнанного фурфуролового спирта с т. кип. 75—77°/15 мм (см. „Синтезы гетероциклических соединений“, 1, стр. 54; 2, стр. 79), 100 мл бензола, 39,7 г (0,75 моля) свежеперегнанного акрилонитрила (примечание 1) и 5 мл 40%-ного раствора едкого натра (примечание 2). Содержимое колбы энергично

перемешивают в течение 4—5 часов, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 40° (примечание 3), после чего оставляют на ночь. На следующий день фильтруют, промывают фильтр 25—30 мл бензола, тщательно отделяют бензольный слой от водно-щелочного и, отогнав растворитель в вакууме водоструйного насоса, остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 112—114°/2 мм.

Выход 66,0—68,3 г или 87,3—90,4% теоретического количества.

β-Фурфурилоксипропионитрил, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, мол. вес 151,15,—светло-желтая жидкость, хорошо растворимая в органических растворителях и нерастворимая в воде; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1070; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4610.

### П р и м е ч а н и я

1. Акрилонитрил раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз, вызывает кожный зуд и головную боль; поэтому работу с ним следует проводить в вытяжном шкафу, соблюдая соответствующие меры предосторожности.

2. Вместо раствора едкого натра можно использовать раствор едкого кали такой же концентрации, или фурфурилат натрия, приготовленный в реакционной среде (до прибавления акрилонитрила) путем растворения 0,5 г натрия во взятом для реакции количестве фурфуролового спирта; в последнем случае, вследствие бурного протекания реакции, сопровождающейся частичным осмолением, целесообразно приливать акрилонитрил из капельной воронки в течение одного часа при внешнем охлаждении реакционной колбы.

3. Повышение температуры обычно наблюдается в начале реакции и может длиться в течение 50—60 минут; в тех случаях, когда температура поднимается выше 40°, следует охлаждать реакционную колбу водой. В дальнейшем

температура снижается до комнатной и остается на этом уровне до конца реакции.

### Другие способы получения

В патентной литературе есть указание на получение  $\beta$ -фурфурилоксипропионитрила взаимодействием фурфурилового спирта с акрилонитрилом в присутствии катализатора— окиси натрия<sup>1</sup>. Р. Гольдерн, ссылаясь на этот патент, сообщает, что в случае применения в качестве катализатора едкого кали можно получить  $\beta$ -фурфурилоксипропионитрил с 95%-ным выходом<sup>2</sup>.

$\beta$ -Фурфурилоксипропионитрил получается и в присутствии каталитических количеств четвертичных аммониевых солей<sup>3</sup>.

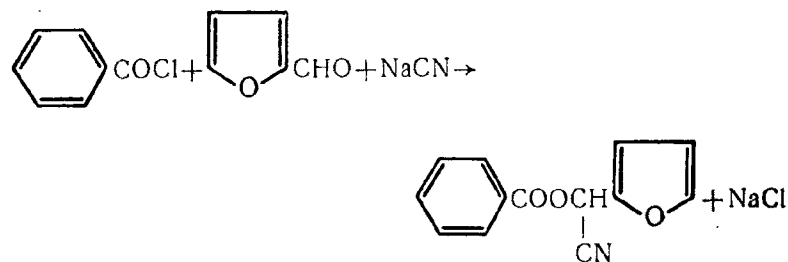
Описанный выше способ разработан на основе патентных данных и работы Р. Гольдерна<sup>2</sup>, в которых не приводится описание эксперимента.

<sup>1</sup> H. A. Bruson, Американский пат. 2,280,790 [С. А. 36, 5588<sup>9</sup> 1942)].

<sup>2</sup> R. F. Holdern, J. Am. Chem. Soc. 69, 464 (1947).

<sup>3</sup> M. J. Astle, R. W. Etherington, Ind. Eng. Chem. 44, 2871 (1952).

### $\alpha$ -ЦИАНФУРФУРИЛОВЫЙ ЭФИР БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: О. Л. Миджоян, А. Н. Григорян.

Проверили: Э. Р. Багдасарян, В. Х. Ростомбеян.

### П о л у ч е н и е

В литровую четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с затвором, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, помещают 98 г (1 моль) свежеперегнанного фурфуrolа и 140 г (1 моль) хлористого бензоила. Охладив смесь льдом и солью до  $-5^\circ$ , при непрерывном перемешивании прибавляют из капельной воронки раствор 52 г (1 моль) 96%-ного цианистого натрия (примечание 1) в 200 мл воды, поддерживая температуру смеси в интервале от  $-5$  до  $+5^\circ$ . К концу прибавления продукт реакции выкристаллизовывается (примечание 2).

После окончания прибавления продолжают перемешивание смеси в течение одного часа при  $0$ – $5^\circ$ , затем отфильтровывают выпавший осадок и промывают его на фильтре холодной водой (примечание 3). После перекристаллизации из лигронна т. пл.  $47$ – $48^\circ$ .

Выход 207,5–210 г, или 92,1–93,3% теоретического количества.

$\alpha$ -Цианфурфуроловый эфир бензойной кислоты,  $C_{13}H_9O_3N$ , мол. вес 227,22, – светло-желтое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в эфире, спирте, бензоле и хлороформе, трудно растворимое в лигронне и петролейном эфире, нерастворимое в воде.

### Примечания

1. Вместо цианистого натрия можно использовать и цианистый калий.

2. Для прибавления всего раствора цианистого натрия обычно требуется 40–45 минут. Иногда преждевременное выделение кристаллического продукта препятствует перемешиванию, вследствие чего реакция не идет до конца; в этих случаях при фильтровании в фильтрате обычно появляются маслянистые капли. Поэтому с самого же начала образования кристаллической массы ее необходимо осторожно размельчить стеклянной палочкой настолько, чтобы обеспечить нормальное перемешивание.

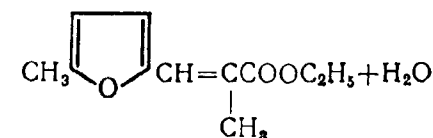
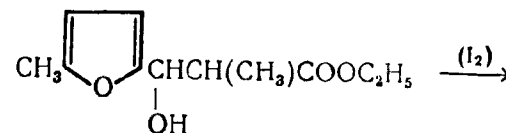
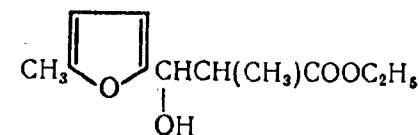
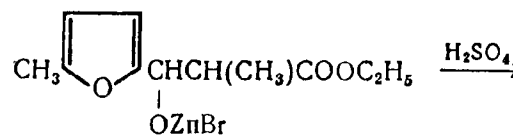
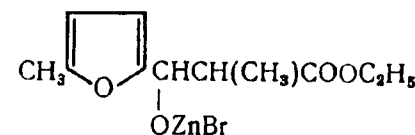
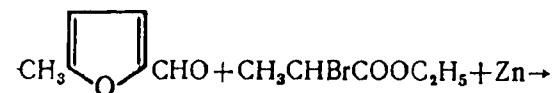
3. Сырой продукт, оставленный при комнатной температуре, темнеет; его можно оставить на ночь в ледяной бане или в холодильном шкафу. После перекристаллизации вещество устойчиво.

### Другие способы получения

$\alpha$ -Цианфурфуроловый эфир бензойной кислоты получается взаимодействием фурфуrolа с цианистым калием и хлористым бензонлом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> J. Aloy, C. Rabaut, Bull. Soc. Chim. France [4] 13. 459 (1913), H. Normant, С. г. 225, 58 (1947).

### ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР $\alpha$ -МЕТИЛ- $\beta$ -(5-МЕТИЛФУРИЛ-2)-АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ



Предложили: А. Л. Миджоян, Э. А. Маркарян  
Проверили: В. Г. Африкян, В. Е. Бадалян.

### Получение

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой с затвором, капельной воронкой и

мощным обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 13,0 г (0,2 моля) очищенной цинковой пыли (примечание 1). Из капельной воронки прибавляют 10—12 мл раствора, приготовленного из 22,0 г (0,2 моля) 5-метилфурфуrolа с т. кип. 80—81°/12 мм (см. стр. 50), 36,2 г (0,2 моля) этилового эфира  $\alpha$ -бромпропионовой кислоты и 80—90 мл сухого эфира (примечание 2).

Колбу нагревают на водяной бане до начала реакции (примечание 3), а затем удаляют баню и, пустив в ход мешалку, по каплям прибавляют остальную часть раствора, регулируя прибавление так, чтобы эфир умеренно и равномерно кипел (примечание 4). После прибавления всего раствора, продолжая перемешивание, нагревают смесь на водяной бане еще 35—40 минут, после чего охлаждают в ледяной бане и при перемешивании по каплям прибавляют 10%-ную серную кислоту (70—80 мл) до полного растворения осадка.

Отделяют водный слой, а эфирный раствор промывают 15 мл 5%-ного раствора двууглекислого натрия, затем 15 мл 10%-ной серной кислоты, еще раз раствором двууглекислого натрия и, наконец, двумя порциями воды по 10—15 мл (примечание 5).

Эфирный раствор высушивают над безводным сернокислым натрием, отгоняют эфир (примечание 6), прибавляют к остатку 80 мл бензола, кристаллик иода и кипятят на водяной бане с обратным холодильником 2—2,5 часа. Реакционную смесь дважды промывают (по 10 мл) 10% ным раствором тиосульфата натрия, затем водой (10—15 мл) и, высушив раствор над безводным сернокислым натрием, отгоняют бензол, а остаток перегоняют в вакууме. Продукт кипит при 105—106°/2 мм

Выход 26,0—26,3 г, или 67,0—68,5% теоретического количества.

Этиловый эфир  $\alpha$ -метил- $\beta$ -(5-метилфуррил-2)акриловой кислоты,  $C_{11}H_{14}O_3$ , мол. вес 194,23;  $d_4^{20}$  1,0595;  $n_D^{20}$  1,4990,—

подвижная жидкость с зеленоватым оттенком, растворимая в органических растворителях и нерастворимая в воде.

### Примечания

1. Цинковую пыль очищают последовательным и быстрым промыванием 2%-ным раствором едкого натра, водой, 2%-ной соляной кислотой, снова водой, спиртом, ацетоном и сухим эфиром, после чего сушат в вакууме при 100°. Очистку производят непосредственно перед применением.

2. В реакцию вводят абсолютно сухие и свежеперегнанные реагенты, в противном случае выход резко снижается.

3. Начало реакции наблюдается по вскипанию эфира. Первоначальное количество раствора, прибавляемое к цинковой пыли, не должно быть больше указанного в тексте, так как слишком бурное протекание реакции сопровождается значительным осмолением.

4. После прибавления половины раствора реакция, протекавшая вначале быстро, заметно замедляется; вторую половину раствора следует прибавлять быстрее. Прибавление всего раствора требует около 40—45 минут.

5. Чередующееся промывание раствором двууглекислого натрия, водой и серной кислотой повторяют до тех пор, пока прибавление двууглекислого натрия не перестанет вызывать выделения белого осадка гидроокиси цинка.

6. Если имеют целью получить оксикислоту, то после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество с т. кип. 120—122°/2 мм. Этиловый эфир  $\alpha$ -метил- $\beta$ -(5-метилфуррил-2)- $\beta$ -оксипропионовой кислоты получается в виде светло-зеленоватой жидкости.

### Другие способы получения

Этиловый эфир  $\alpha$ -метил- $\beta$ -(5-метилфуррил-2)акриловой кислоты был получен только приведенным выше способом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Л. Миджоян и др., ДАН АрмССР 27, 305 (1958).

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азот 37  
 Азотная кислота 49, 58, 60  
 Акрилонитрил 78, 79, 80  
 Алюминий бромистый безводный 20  
 Алюминий хлористый безводный 15, 23, 23, 68, 69, 74, 75  
 Алюминия гидроокись 74  
 Алюмогидрид лития 19, 20, 21, 33, 46, 56  
 2-Аминопиридин 56  
 Аммиак водный 59  
 Аммиак газообразный 23  
 5-Ацетоксиметилфуран-2-карбоновая кислота 64  
 Ацетон 51, 52  
  
 Бария гидроокись 64  
 5-Бензилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота 9, 10, 11, 12  
 2-Бензилфуран 14  
 5-Бензилфурфурол 13, 14, 15  
 Бензил хлористый 10  
 2-Бензонлфуран — см. фурил-2-фенилкетон  
 Бензойная кислота 75  
 Бензойный ангидрид 75  
 Бензол 15, 74  
 2,5-Бис-(дипропиламинометил)фуран 16, 17, 18  
 Бис-(5-карбметоксифурфурил)форм-ацеталь 49  
 Бора фтористого комплексы 75  
 Бромистый алюминий — см. алюминий бромистый  
  
 Бромистый литий — см. литий бромистый  
 5-Бромметилфуран-2-карбоновая кислота 64  
 5-Бромметилфурфурол 63  
 5-Бутилмеркаптометил-фурфуроловый спирт 19, 20, 21  
  
 Винилацетат 77  
 Водород 25, 40, 53, 54, 65, 66  
  
 Гидрид лития — см. лития гидрид  
  
 Диамид дифурфурилсульфид-5,5'-дикарбоновой кислоты 22, 23, 24  
 Дибутиламин 18  
 Ди-(5-карбметокси-тетрагидрофурил-2)метан 24, 25, 26  
 Ди-(5-карбметоксифурил-2)истан 24, 25, 27, 28, 29  
 5,5'-Дикарбокси-2,2'-дифурилметан 35, 36  
 Ди-(5-карбоксифурил-2)метан 27, 29  
 Диметилламин 18  
 Диметилформамид 14, 31, 51, 70, 71  
 2,3-Диметилфуран 31, 32  
 4,5-Диметилфурфурол 30, 31, 32  
 2,5-Диоксиметилфуран 33, 34, 35  
 Дипропиламин 17, 18  
 5-(Дипропиламинометил)фурфуриловый спирт 16, 18  
 Дипропилцианамид 18  
 Дифурилкетон 36  
 2,2'-Дифурилметан 35, 36

- Лифурфурилсульфид-5,5'-дигарбоновая кислота 22
- Диэтилаид фуран-2-карбоновой кислоты 37, 38
- Диэтилаид 18, 37, 38
- 5-Диэтилаидометил-тетрагидро-фурфуриловый спирт 39, 40, 41
- 5-Диэтилаидометил-фурфуриловый спирт 39
- Диэтиловый эфир ди-(5-карбок-сифурнл-2)метана 29
- Иод 83
- Кали едкое 48, 79, 80
- Калий цианистый 82
- 5-Карбоксифурнл-2-уксусная кислота 41, 42
- 5-Карбоксифурнл-меркаптоуксусная кислота 43, 44, 45
- Кетен 77
- 5-Кетоглюконат кальция 49
- Кремневая кислота 38
- Литий бромистый 21
- Лития-алюминия гидрид — см. алюмогидрид лития
- Лития гидрид 20, 21
- Магнийбромфенил 75
- Меднохромовый катализатор 66
- Медь порошкообразная 36
- $\alpha$ -Метил- $\beta$ -(5-метилфурил-2)аллиловый спирт 45, 46
- Метилловый эфир 5-ацетоксиметил-фуран-2-карбоновой кислоты 63
- Метилловый эфир 5-бутилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты 19
- Метилловый эфир 5-(дипропиламинометил)фуран-2-карбоновой кислоты 18
- Метилловый эфир тетраоксидбутилфуран-2-карбоновой кислоты 49
- Метилловый эфир 5-*п*-толилметилфуран-2-карбоновой кислоты 67, 68, 69
- Метилловый эфир 5-формилоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты 64
- Метилловый эфир 5-формилфуран-2-карбоновой кислоты 47, 48, 49
- Метилловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты 28, 64
- Метилловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты 28, 47, 49, 68
- Метилловый эфир 5-цианметилфуран-2-карбоновой кислоты 41
- 5-Метилфурфуральацетон 50, 51, 52, 53, 54
- 5-Метилфурфуралацетон 53, 54
- 5-Метилфурфурил-2-пиридилаид 55, 57
- 5-Метилфурфурил 50, 51, 52, 83
- Мочевина 77
- Муравьиная кислота 64
- Натр едкий 28, 38, 42, 44, 52, 62, 63, 68, 78, 79, 84
- Натрий 36
- Натрий двууглекислый 83, 84
- Натрий углекислый 17, 28, 31, 51, 56, 62, 71, 74, 76
- Натрий уксуснокислый 62, 76, 77
- Натрий хлористый 62
- Натрий цианистый 81, 82
- Натрия метилаг 49
- Натрия окись 80
- Натрия тиосульфат 83
- Натрия фурфурилат 79
- Никелевый катализатор Рэнея 25, 53, 66
- Никель на кизельгуре 66
- Никель на окиси хрома 26, 40, 65
- Нитрил фуран-2-карбоновой кислоты 75
- Нитропропан 49
- 5-Нитрофурфурилацетат 58, 59, 60
- 5-Нитрофурфурилловый спирт 58, 59, 60
- Окись серебра — см. серебра окись
- 5-Оксиметилфуран-2-карбоновая кислота 35, 61, 63
- 5-Оксиметилфурфурил 35, 63
- Палладиевый катализатор 54
- Параформальдегид 64
- 2-Пиридилаид 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты 55, 56, 57
- Пиридин 59
- Серебра окись 63
- Серная кислота 29, 51, 52, 59, 64, 66, 83, 84
- Сильван 51
- Синильная кислота 32
- Соляная кислота 11, 28, 29, 44, 48, 62, 63, 68, 74, 84
- Тетраацетат свинца 49
- Тетрагидрофурфуриловый спирт 65, 66
- Тиомочевина 10
- Тионил хлористый 17, 22, 23
- 5-*п*-Толлилметилфуран-2-карбоновая кислота 67, 69, 73
- 5-*п*-Толлилметилфурфурил 70, 71, 72
- п*-Толлилфурил-2-метан 71, 72, 73
- Толуол 68
- Триоксиметилен 29
- Углекислота 73
- Уголь животный 11, 42, 48
- Уксусная кислота 11, 77
- Уксусная кислота ледяная 62, 63
- Уксусный ангидрид 58, 59, 60, 76, 77
- Уротропин 47
- 5-Формилфуран-2-карбоновая кислота 48
- Фосфорная кислота 58, 60
- Фосфорный ангидрид 75
- Фуран 75
- Фуран-2-карбоновая кислота 37, 38
- Фурил-2-фенилкетон 74, 75
- Фурфурилацетат 53, 60, 76, 77
- Фурфуриловый спирт 36, 65, 66, 76, 77, 78, 79, 80
- $\beta$ -Фурфурилоксипропионитрил 78, 79, 80
- Фурфурил хлористый 36
- Фурфурил 66, 81, 82
- Хлорангидрид лифурфурилсульфид-5,5'-дигарбоновой кислоты 22, 23
- Хлорангидрид 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты 56
- Хлорангидрид фуран-2-карбоновой кислоты 33, 74
- Хлоргидрат 5-(дипропиламинометил)фурфурилхлорида 16, 17, 18
- Хлоргидрат диэтилаидна 38
- Хлористоводородная S-(5-карбок-сифурфурил)тиомочевина 11, 12, 44
- Хлористоводородная S-(5-карбок-сифурфурил)тиомочевина 10, 11, 43
- Хлористый алюминий — см. алюминий хлористый
- Хлористый бензоил 75, 81, 82
- Хлористый водород 32
- Хлористый тионил — см. тионил хлористый
- Хлористый фурфурил — см. фурфурил хлористый
- Хлормеркурфуран 36
- 5-Хлорметилфурфурил 15
- Хлорное олово 75
- Хлорокись фосфора 14, 31, 51, 71, 72
- Хлоруксусная кислота 43

$\alpha$ -Цианфурфуриловый эфир бензойной кислоты 81, 82  
Цинка гидроокись 84  
Цинковая пыль 83, 84

Четыреххлористый кремний 37

Этиловый эфир 5-ацетоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты 33, 61, 62

Этиловый эфир  $\alpha$ -бромпропионовой кислоты 83

Этиловый эфир  $\alpha$ -метил- $\beta$ -(5-метилфурил-2)акриловой кислоты 46, 83, 84

Этиловый эфир  $\alpha$ -метил- $\beta$ -(5-метилфурил-2)- $\beta$ -оксипропионовой кислоты 84

Этиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты 26

Этиловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты 10, 61

Этиловый эфир 5-цианметилфуран-2-карбоновой кислоты 42

## СИНТЕЗЫ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В ы п у с к 3

Художественное оформление  
К. Т. ТИРАТУРЯНА  
Технич. редактор  
М. А. КАПЛАНЯН  
Корректор  
В. Б. АНДРЕАСЯН

ВФ 01622. Заказ 349. Изд. 1595. РИСО 515.  
Тираж 2000. Сдано в набор 19/VIII—1958 г.  
Подписано к печати 20/II—1959 г. Бумага  
60×92<sup>1</sup>/<sub>16</sub>, 5.75 печ. л. Уч.-изд. 3,5 л.  
Цена с переплетом 4 р. 50 к.

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