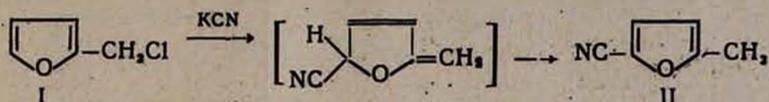


А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Л. П. Соломина, А. Е. Калайджян

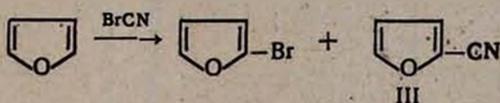
Производные фурана

XXX. Синтез и некоторые превращения замещенных α -цианфуранов

Синтез цианфуранов при непосредственном воздействии цианидов на производные фурана возможен только в некоторых случаях. Так, при обработке α -фурфурилхлорида цианистым калием образуется 2-метил-5-цианфуран (II) [1]:



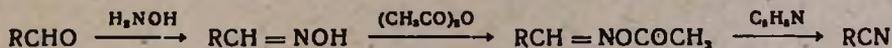
Как побочный продукт α -цианфуран (III) образуется при взаимодействии фурана с бромцианом [2]:



Реакция же бис-хлорметилфуранов с цианидами металлов сопровождается побочными процессами [3].

Замещенные α -цианфураны нами получены с хорошими выходами из соответствующих 5- и 4,5-замещенных фурфуралей (IV) [4].

Непосредственное превращение ароматических альдегидов в нитрилы было осуществлено Хунтом [5] кипячением в токе азота смеси альдегида, хлоргидрата гидроксиламина и уксуснокислого натрия в уксусной кислоте. Мы использовали более простой метод, описанный Трабергом [6]. По этому способу нитрилы получают обработкой уксусным ангидридом раствора альдегида и хлоргидрата гидроксиламина в безводном пиридине. Образование нитрила, по-видимому, протекает по следующей схеме:



Нами синтезированы 5- и 4,5-замещенные 2-цианфураны с общей формулой (V) (таблица 1). ИК-спектры нитрилов обнаруживают характерные полосы поглощения циан-группы, сопряженной с ненасыщенным кольцом (2235 см^{-1}), и фуранового ядра (761 см^{-1} , 1489 см^{-1} , 1567 см^{-1}). Омылением нитрилов (V) избыточным количеством 10%-ной щелочи получены соответствующие кислоты (VI) [7]:

Таблица 1

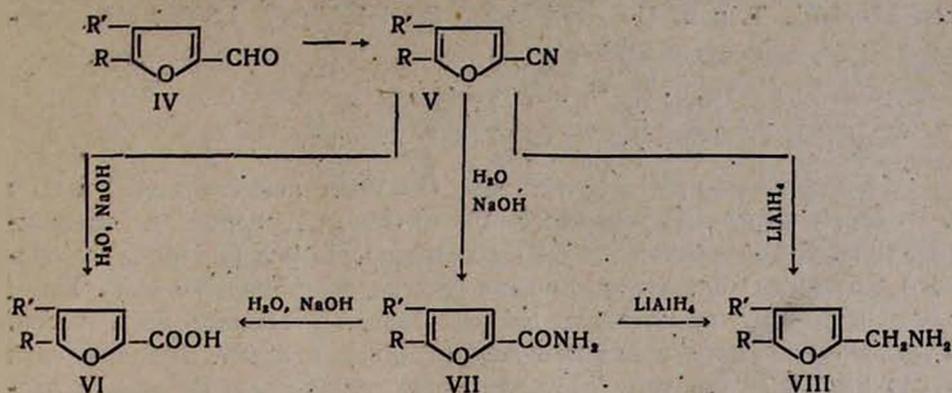
Замещенные цианфураны (V)

R	R'	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Т. пл. в °C	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з в %					
							найдено	вычислено	C		H		N	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₆ H ₅ CH ₂	H	83,8	137—139/2	—	1,1041	1,5612	53,75	52,27	78,74	78,66	4,93	4,95	7,77	7,54
n-CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂	H	86,2	147—148/2	—	1,0841	1,5600	58,82	56,89	78,91	79,16	5,77	5,62	7,21	7,09
n-CH ₂ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	85,4	156—158/2	42—44	1,1469	1,5615	60,20	58,53	73,04	73,22	5,31	5,19	6,36	6,56
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	89,3	—	35—36	—	—	—	—	79,39	79,16	5,28	5,62	7,07	7,09

Таблица 2

Замещенные фурфуриламины (VIII)

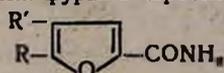
R	R'	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з в %						Т. пл. в °C	
						найдено	вычислено	C		H		N		хлор- гидратов	карбо- натов
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
C ₆ H ₅ CH ₂	H	82,4	137—139/2	1,0816	1,5614	56,09	55,94	77,40	76,97	6,97	7,02	7,69	7,48	183—184	92—93
n-CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂	H	76,5	145—147/2	1,0734	1,5582	60,47	60,56	77,79	77,57	7,18	7,51	7,01	6,95	116—117	82—84
n-CH ₂ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	90,0	160—163/2	1,1395	1,5630	61,92	62,20	72,07	71,86	6,85	6,95	6,77	6,44	165—166	92—93
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	76,6	144—146/2	1,0697	1,5562	60,50	60,56	77,58	77,57	7,29	7,51	7,37	6,95	120—121	—



При омылении нитрилов (V) разбавленным раствором эквимольного количества щелочи получены амиды 5- и 4,5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот (VII). Кристаллические амиды были перекристаллизованы из бензола (таблица 3).

Таблица 3

Амиды замещенных фуран-2-карбоновых кислот (VII)



R	R'	Выход в %	Т. пл. в °C	А н а л и з в %					
				C		H		N	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	76,4	129—130	71,68	71,62	5,78	5,51	6,74	6,97
<i>n</i> - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	H	78,6	103—106	72,52	72,53	6,15	6,09	6,88	6,58
<i>n</i> - $(\text{H}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2$	H	74,2	149—150	67,70	67,53	5,74	5,66	5,86	6,05
CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	81,6	109—110	72,26	72,53	6,28	6,09	6,79	6,50

Дальнейшее омыление амидов (VII) избыточным количеством щелочи также приводит к кислотам (VI).

Восстановлением нитрилов (V) алюмогидридом лития в абсолютном эфире получены 5- и 4,5-замещенные фурфуриламины (VIII), легко карбонизирующиеся на воздухе с образованием кристаллических карбонатов (таблица 2). Хлоргидраты получены смешением эфирных растворов аминов (VIII) и хлористого водорода. Фурфуриламины (VIII) получают также восстановлением алюмогидридом лития амидов (VII) в безводном тетрагидрофуране. Восстановление амидов в эфирном растворе протекает неудовлетворительно ввиду их плохой растворимости в нем.

Экспериментальная часть

5-n-Метоксибензилфурфураль-2 получен по методике, описанной для синтеза других замещенных альдегидов фуранового ряда [4]. Вы-

ход 77—80%. Т. кип. 174—175°/2 мм; d_4^{20} 1,1856; n_D^{20} 1,5900. M_{RD} найдено 61,54, вычислено 58,79.

Найдено %: С 72,35; Н 5,72
 $C_{10}H_{10}O_2$. Вычислено %: С 72,20; Н 5,59.

Цианфураны (V). К раствору 0,1 моля альдегида (IV) в 80 г безводного пиридина прибавляют 12 г (0,17 моля) хлоргидрата гидроксиламина. К полученной смеси прикапывают 51,0 г (0,5 моля) уксусного ангидрида так, чтобы температура не превышала 50—55°. Затем смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение двух часов. Охлажденную смесь вливают в 700 мл ледяной воды. Выделившееся масло извлекают эфиром. Экстракт сушат серноокислым натрием и, отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме.

Если при смешении реакционной смеси с водой продукт выделяется в кристаллическом виде, то кристаллы отделяют и перекристаллизовывают из лигроина или спирта.

Амиды замещенных фуран-2-карбоновых кислот (VII). Смесь, состоящую из 0,1 моля цианфурана (V), 2 г (0,05 моля) едкого натра и 80—90 мл воды, нагревают на кипящей водяной бане 4,5—5 часов. После охлаждения выделившийся белый осадок отделяют, промывают 50 мл воды и, высушив в вакуум-эксикаторе, перекристаллизовывают из бензола или из смеси бензол—лигроин (1:1).

Обработкой водного раствора разбавленной соляной кислотой (1:1) выделяют незначительное количество кислоты (VI).

Замещенные фуран-2-карбоновые кислоты (VI) из нитрилов (V). К раствору 16 г (0,4 моля) едкого натра в 150 мл воды прибавляют 0,1 моля нитрила (V) и при перемешивании смесь нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. По охлаждении неомылившийся нигрил извлекают эфиром. Водный слой обрабатывают разбавленной соляной кислотой (1:1). Белый кристаллический осадок отделяют и очищают [7].

Получение кислот (VI) из амидов (VII). По методике, описанной в предыдущем эксперименте, амиды замещенных фуран-2-карбоновых кислот (VII) превращают в кислоты (VI).

Фурфуриламины (VIII) из нитрилов (V). К 7,6 г (0,2 моля) алюмогидрида лития в 120 мл абсолютного эфира при перемешивании по каплям прибавляют раствор 0,1 моля нитрила (V) в 100 мл абсолютного эфира так, чтобы эфир равномерно кипел. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 часа, а затем нагревают на водяной бане при умеренном кипении эфира еще в течение 1,5 часов. По охлаждении смесь осторожно разлагают 20 мл воды; осадок отделяют, промывают эфиром. Эфирный раствор сушат серноокислым натрием, и, отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме.

Хлоргидраты (VIII) получают смешением эфирных растворов аминов и хлористого водорода. Выделившиеся кристаллы отделяют, про-

мывают абсолютным эфиром и перекристаллизовывают из безводного спирта.

Фурфуриламины (VIII) из амидов (VII). К раствору 1,9 г (0,05 моля) алюмогидрида лития в 50 мл абсолютного тетрагидрофурана при перемешивании прибавляют 0,05 моля амида (VII) в 50 мл абсолютного тетрагидрофурана. По прекращении саморазогревания смесь нагревают на водяной бане 1,5 часа. Разлагают 5 мл воды, фильтруют, осадок промывают 50 мл эфира. Соединенные растворы эфира и тетрагидрофурана сушат серноокислым натрием, и, отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме.

В ы в о д ы

1. Разработан метод превращения альдегидов 5- и 4,5-замещенных фуранов (IV) в нитрилы (V).

2. Ступеньчатым омылением нитрилов получены соответствующие амиды (VII) и кислоты (VI).

3. Восстановлением алюмогидридом лития замещенных цианфуранов (V) и амидов замещенных фуран-2-карбоновых кислот получены 5- и 4,5-замещенные фурфуриламины.

Институт тонкой органической химии

АН АрмССР

Поступило 22 VI 1963

Ս. Լ. Մեջոյան, Է. Ա. Մարգարյան, Լ. Պ. Սուլումիան և Ա. Ե. Կալայշյան

ՖՈՒՐԱՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԸ

XXX: Տեղակալված α -ցիանֆուրանների սինթեզը և մի քանի փոխարկումները

Ա մ ֆ ո ֆ ո ւ մ

Ֆուրանի շարքի 5- և 4,5-տեղակալված ալդեհիդները անջուր պիրիդինի միջավայրում փոխազդեցության մեջ մտնելով քաղախաթթվական անհիդրիդի և հիդրօքսիլամինի հետ, հեշտությամբ վեր են ածվում համապատասխան նիտրիլներին:

Հիմքի 10⁰/₀-անոց լուծույթով նիտրիլների աստիճանական սապոնացմամբ ստացված են սկզբում ամիդներ, ապա թթուներ: Վերջիններս ստացվում են նույն նիտրիլների անմիջական սապոնացմամբ:

Լիթիումի ալյումահիդրիդի միջոցով, անջուր եթերի միջավայրում նիտրիլները վերականգնված են մինչև ֆուրանի շարքի 4- և 4,5-տեղակալված ամիդներ: Ամիդներն ստացված են նաև տետրահիդրոֆուրանի միջավայրում լիթիումի ալյումահիդրիդի միջոցով ամիդների վերականգնումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. M. Runde, E. W. Scott, J. R. Jonson, J. Am. Chem. Soc. 52, 1284 (1930); T. Reichstein, Ber. 83, 749 (1930).
2. A. H. Klopp, G. F. Wright, J. Org. Chem. 4, 142 (1939).

3. К. Ю. Новицкий, Ю. К. Юрьев, В. Н. Жингарева, ЖОХ 32, 3304 (1962).
4. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Э. А. Маркарян, ДАН АрмССР 27, 301 (1958); Синтезы гетероциклических соединений 3. АН АрмССР, Ереван, 1958, 13, 17.
5. J. H. Hunt, Chem. and Ind. 1981, 1873.
6. С. Н. Trabert, Arch. Pharm. 294, 246 (1961).
7. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Э. А. Маркарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 435 (1959); А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Е. Қалайджян, Л. Э. Казарян, Э. А. Маркарян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 175 (1963).