

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. Мнджоян, академик АН Армянской ССР, и В. Г. Африкян

Исследование в области производных фурана

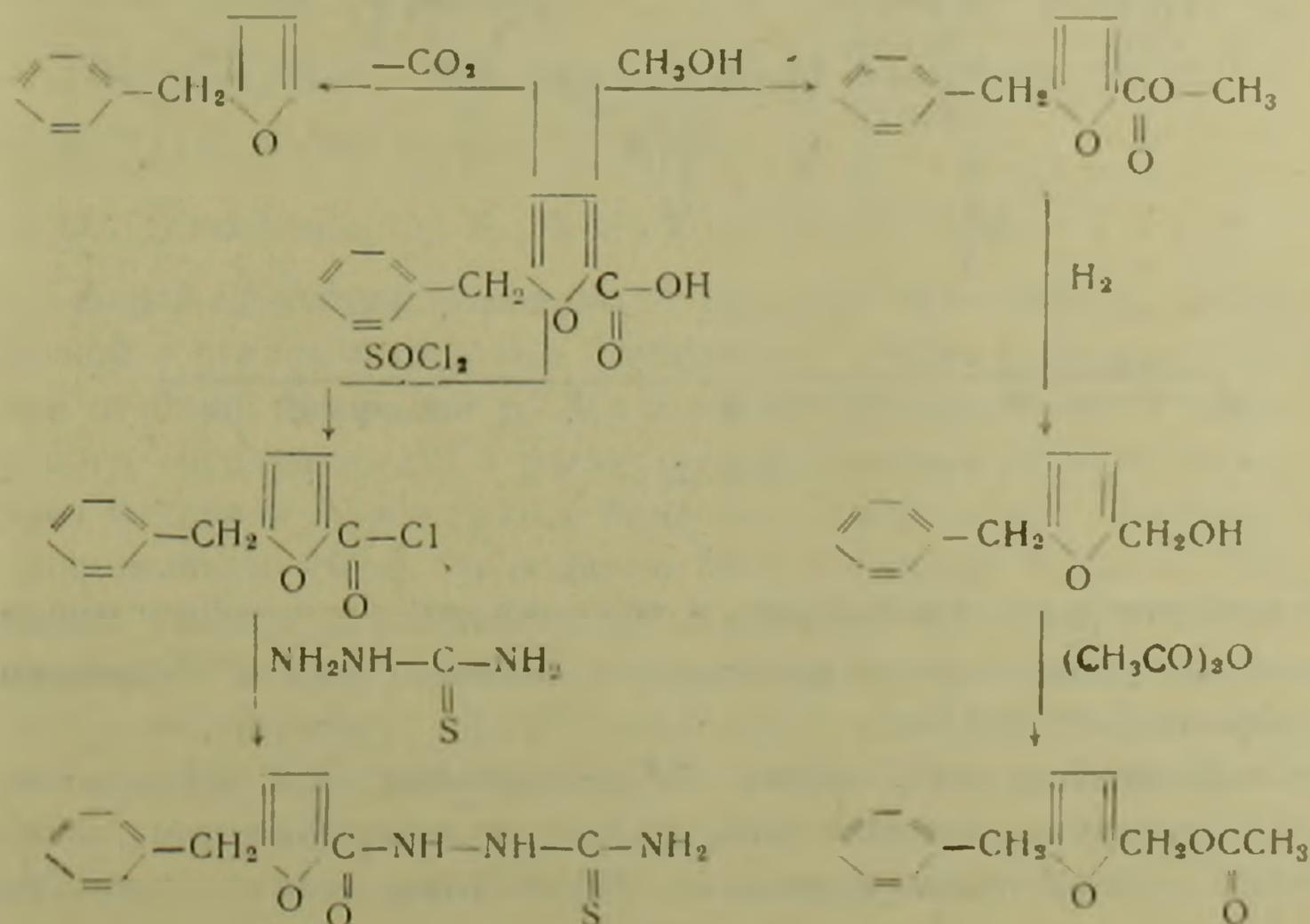
Сообщение XV. Бензилфуран и некоторые его производные

(Представлено 22.II.1956)

В предыдущем сообщении (<sup>1</sup>) нами был описан синтез 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты, основанный на конденсации метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты (<sup>2</sup>) с бензолом в присутствии безводного хлористого алюминия.

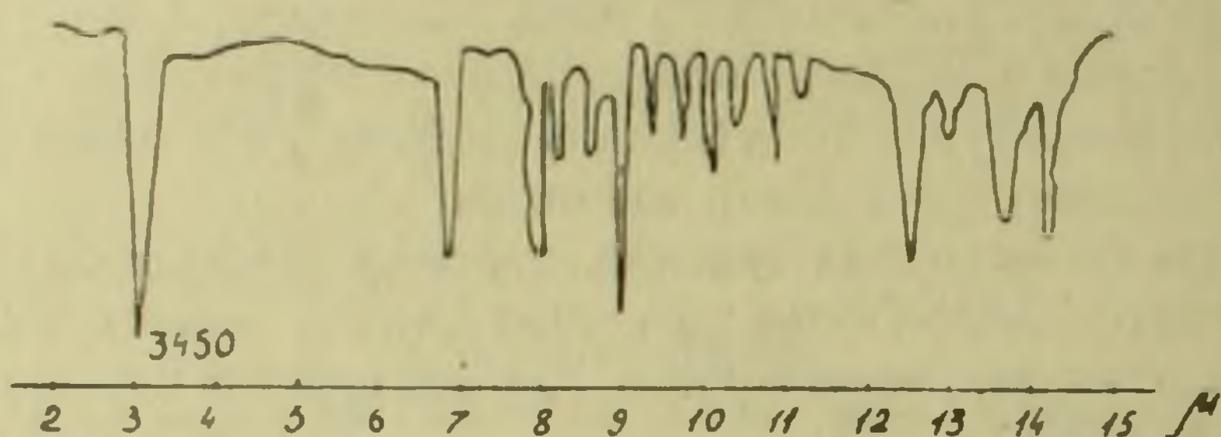
Доступность исходных веществ, простота проведения отдельных стадий синтеза и достигнутые при этом вполне удовлетворительные выходы представляют возможность для расширения исследований на базе этой кислоты.

В соответствии с этим были разработаны методы синтеза некоторых веществ на основе превращений 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты, которые представляют интерес с точки зрения использования в качестве исходных продуктов в синтезах разнообразных соединений ряда бензилфурана.

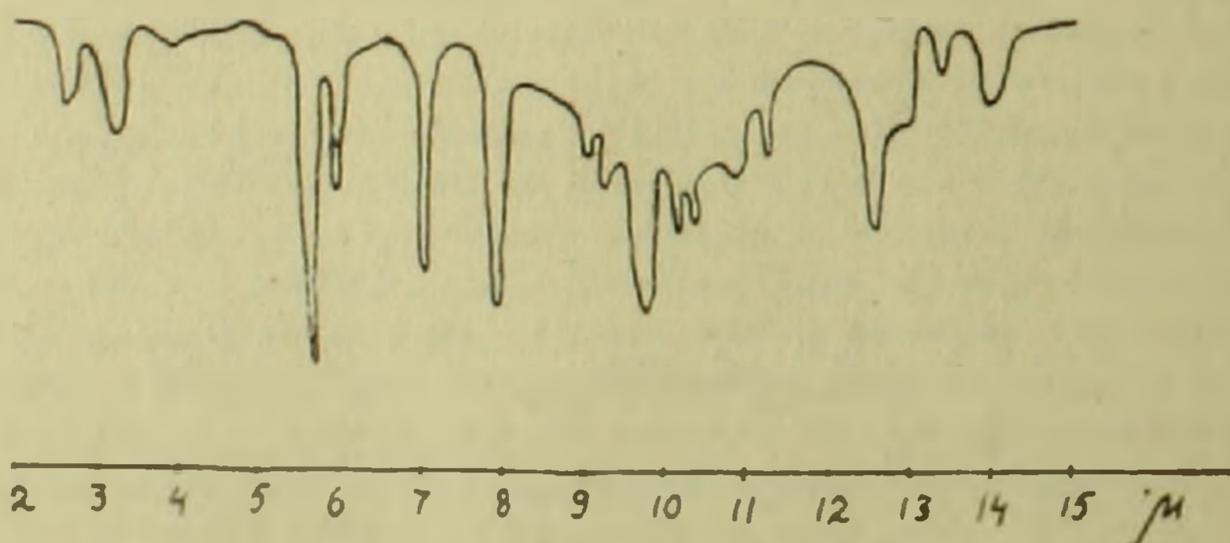


Декарбоксилирование протекает равномерно и гладко и кислота образует с 80% выходом 2-бензилфуран. Восстановление метилового эфира алюмогидридом лития приводит к 5-бензилфурфуроловому спирту с выходом до 87% теоретического количества. Ацетилирование спирта также дает удовлетворительный выход, достигающий 86,9% теории. При взаимодействии хлорангида 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты с тиосемикарбазидом, в среде сухого пиридина, образуется соответственно замещенный тиосемикарбазид. Следует отметить, однако, что при перекристаллизации сырого продукта, вследствие хорошей растворимости в уксусной кислоте, механические потери снижают выход чистого тиосемикарбазиды до 67%.

На фиг. 1 и 2 приводятся кривые поглощения 5-бензилфурфуролового спирта и его ацетата в инфракрасной области. Частота  $3450\text{ см}^{-1}$ , на фиг. 1, указывает на наличие гидроксильной группы



Фиг. 1.



Фиг. 2.

в восстановленном нами веществе, в то время как в кривой поглощения 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты (1) частота  $1744\text{ см}^{-1}$  характерна для карбоксильной группы.

*Экспериментальная часть. 2-Бензилфуран.* В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и термометром, достигающим почти до дна колбы, помещают 20,2 г 5-бензилфуран-2-карбоно-

вой кислоты и нагревают в течение 3—4 часов до 196—200°. Декарбонизация начинается при температуре 160—165°, и равномерно протекает в течение этого времени; к концу температуру повышают до 205—210° и нагревают еще 25—30 минут. Образовавшуюся жидкость переносят в колбу Клайзена, ополаскивают реакционную колбу 15—20 мл эфира и присоединяют к основному продукту. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме при 117—118°/24 мм. Выход 12,7 г или 80,2% теории.

2-Бензилфуран—бесцветная легкоподвижная жидкость, нерастворимая в воде и растворяющаяся в обычных органических растворителях. При стоянии вещество темнеет;  $n_D^{20}$  1,5455;  $d_4^{20}$  1,0537;  $M_{RD}$  найдено 46,49; вычислено 47,90.

*5-Бензилфурфуроловый спирт.* В круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, помещают раствор 2,12 г алюмогидрида лития в 200 мл сухого эфира. Пустив в ход мешалку, по каплям приливают раствор 10,8 г метилового эфира 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты в 150 мл сухого эфира так, чтобы эфир равномерно кипел. После прибавления перемешивание продолжают еще в течение одного часа, после чего оставляют реакционную смесь на ночь. На следующий день при перемешивании осторожно по каплям приливают 20 мл воды; содержимое колбы отфильтровывают и фильтр промывают сухим эфиром. Соединенные фильтраты высушивают над безводным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 143—145°/2 мм. Выход 8,2 г или 87,1% теории.

5-Бензилфурфуроловый спирт представляет собой бесцветную, вязкую жидкость, нерастворимую в воде и растворяющуюся в обычных органических растворителях. При хранении вещество желтеет.

$n_D^{20}$  1,5705;  $d_4^{20}$  1,1231;  $M_{RD}$  найдено 54,53; вычислено 54,16.

Найдено %: С 76,40; Н 6,18; ОН 9,00;

$C_{12}H_{12}O_2$ . Вычислено %: С 76,56; Н 6,42; ОН 9,03.

*5-Бензилфурфурилацетат.* В круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, помещают 11,3 г 5-бензилфурфуролового спирта, 7 г уксусного ангидрида, 2,5 г растертого в порошок безводного уксуснокислого натрия и 70 мл сухого бензола. Пустив в ход мешалку, кипятят реакционную смесь на водяной бане в течение 6 часов. После охлаждения сливают в стакан со 100 мл холодной воды, отделяют бензольный слой и, для удаления избытка уксусного ангидрида, переносят его в реакционную колбу, приливают 15 мл 5% раствора углекислого натрия и перемешивают смесь при комнатной температуре в течение 2 часов. Отделяют бензольный слой, промывают его 2 раза водой и высушивают над безводным сернокислым натрием. После от-

гонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 148—149/2 мм.

Выход 12,0 г или 86,9% теории,  $n_D^{20}$  1,5400;  $d_4^{20}$  1,1227;  $M_{R_D}$  найдено 64,34; вычислено 63,42.

Найдено %: С 73,24; Н 6,21;

$C_{14}H_{14}O_3$ . Вычислено %: С 73,05; Н 6,12.

**5-Бензилфурил-2-тиосемикарбазид.** В круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой, хлоркальцевой трубкой и термометром, погруженным в жидкость, помещают 10 г тиосемикарбазида и 70 мл сухого пиридина. Смесь при перемешивании охлаждают льдом и солью до  $-7, -6^\circ$  и при этой температуре по каплям приливают 22,1 г хлорангидрида 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты<sup>(1)</sup> с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала  $-4 - 3^\circ$ . Вся операция занимает 1,5—2 часа; по окончании, не удаляя охлаждающей бани, перемешивание продолжают еще 3—4 часа, пока температура смеси не повысится до комнатной, и оставляют на ночь. На следующий день реакционную смесь вливают в 300 мл холодной воды; выпадает маслообразный продукт, который при стоянии в течение 2—3 часов затвердевает. Замешанный тиосемикарбазид отсасывают и тщательно промывают ледяной водой. После высушивания сырой продукт весит 22,9 г и плавится при 181—182°.

Для очистки вещество перекристаллизовывают из смеси уксусной кислоты и спирта (1:3) и тщательно промывают осадок эфиром. Выход чистого 5-бензилфурил-2-тиосемикарбазида 18,6 г, что составляет 67,6% теории; т. п. 190—191°.

Найдено %: С 56,95; Н 4,72; N 15,31; S 11,89;

$C_{13}H_{13}O_2N_3S$ . Вычислено %: С 56,71; Н 4,75; N 15,26; S 11,64.

**Выводы.** 1. Предложен удобный путь синтеза 2-бензилфурана.

2. Синтезированы неописанные в литературе 5-бензилфурфуриловый спирт, уксусный эфир 5-бензилфурфурилового спирта и 5-бензилфурил-2-тиосемикарбазид.

Институт тонкой органической химии  
Академии наук Армянской ССР

Ա. Լ. ՄԱՋՈՅԱՆ ԵՎ Վ. Գ. ԱՆՐԻԿՅԱՆ

### Հետազոտությունն Ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում

#### Հաղորդում XV: Բենզիլֆուրանը և նրա մի քանի ածանցյալները

Նախորդ հաղորդման մեջ<sup>(1)</sup> մեր կողմից նկարագրված էր 5-բենզիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի ստացումը 5-բյուրմեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերի<sup>(2)</sup> և բենզոլի կոնդենսացումից անջուր ալյումինիում քլորիդի առկայությամբ:

Այս սեակցիայի համար անհրաժեշտ ելանյութերի մատչելիությունը, առանձին ստացիաների պարզությունը, ինչպես նաև ստացվող միանգամայն բավարար ելքերը

հնարավորություն ստեղծելին ընդլայնել այդ թիվի բազայի վրա կատարվող հետազոտութ-  
յունները:

Այսպես՝ օրինակ, հիշյալ թիվի զեկարբօքսիլացումից 80% էլքով ստացվել է  
2-բենզիլֆուրան.

Նույն թիվի մեթիլ էսթերի վերահանգնումից, լիթիումալյումինի հիդրիդով, 87%  
էլքով ստացվել է 5-բենզիլֆուրֆուրիլ ալկոհոլ: Վերջինիս ացետիլացումից բացախաթիվի  
անհիդրիդով 86,9% էլքով ստացվել է համապատասխան ացետիլ ածանցյալը: 5-բենզիլ-  
ֆուրան-2-կարբօնաթիվի քլորանհիդրիդի և թիոսեմիկարբազիդի փոխադեցությունից  
ստացվել է համապատասխան փոխարկյալ թիոսեմիկարբազիդ:

Ստացված 3-բենզիլֆուրֆուրիլ ալկոհոլի և նրա ացետատի կառուցվածքը պարզելու  
նպատակով նրանք ենթարկվել են սպեկտրալ անալիզի:

Նկ. 1 և 2 վրա բերված են 5-բենզիլֆուրֆուրիլ ալկոհոլի և նրա ացետատի  
կլանման կորերն սպեկտրի ինֆրակարմիր հատվածում:

## Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ս Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

- <sup>1</sup> А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян и А. А. Дохикян, ДАН АрмССР, т. XXV, № 3 (1957). <sup>2</sup> А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян и М. Т. Григорян, ДАН АрмССР, т. XVII, 97 (1953).