

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. Мнджоян, академик АН Армянской ССР, и А. А. Ароян

Исследование в области производных фурана

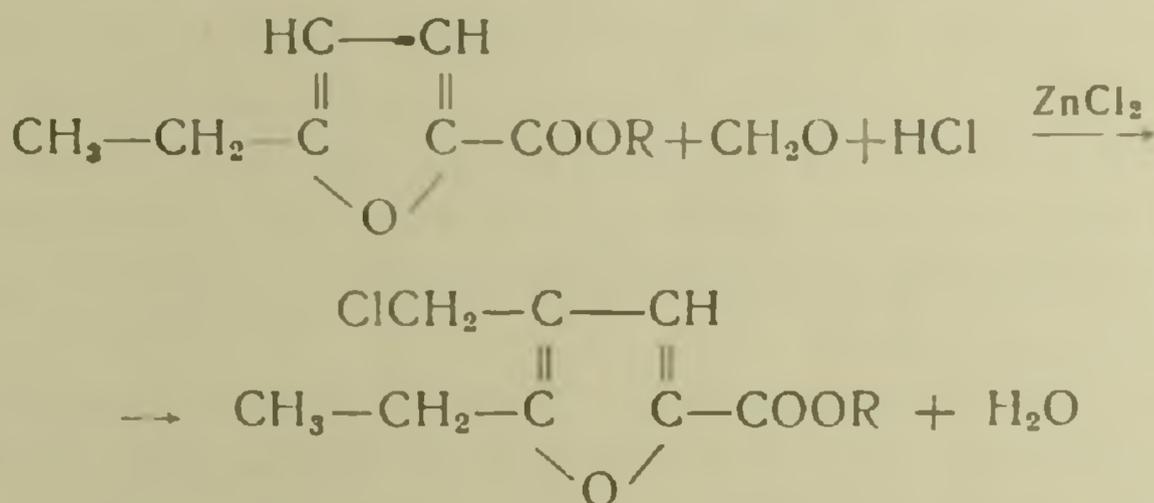
Сообщение XIX. Синтез некоторых производных фурана

(Представлено 26. V. 1958)

Изучение реакции хлоралкилирования эфиров фуран-2-карбоновой кислоты дало возможность осуществить синтез ряда соединений, представляющих интерес не только с точки зрения органического синтеза, но и исследования их биологических свойств (1-5).

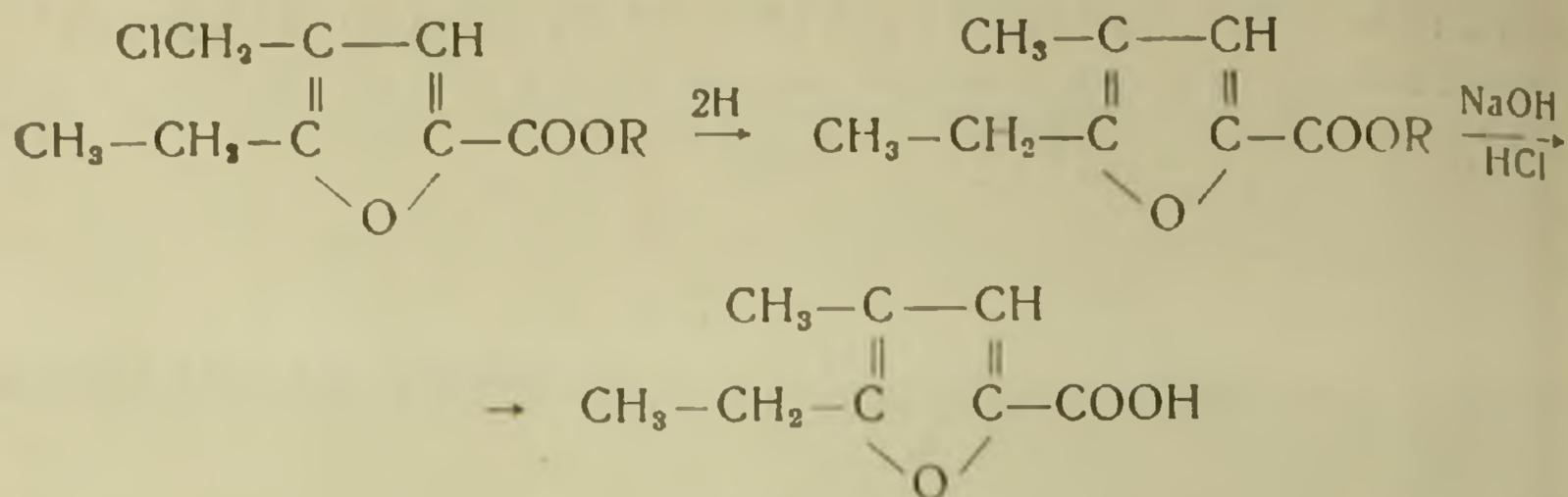
В данном сообщении описываются результаты хлорметилирования эфиров 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты и некоторые реакции, проведенные с полученными соединениями.

Хлорметилирование эфиров 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты осуществлялось параформальдегидом и хлористым водородом в среде хлороформа в присутствии безводного хлористого цинка.



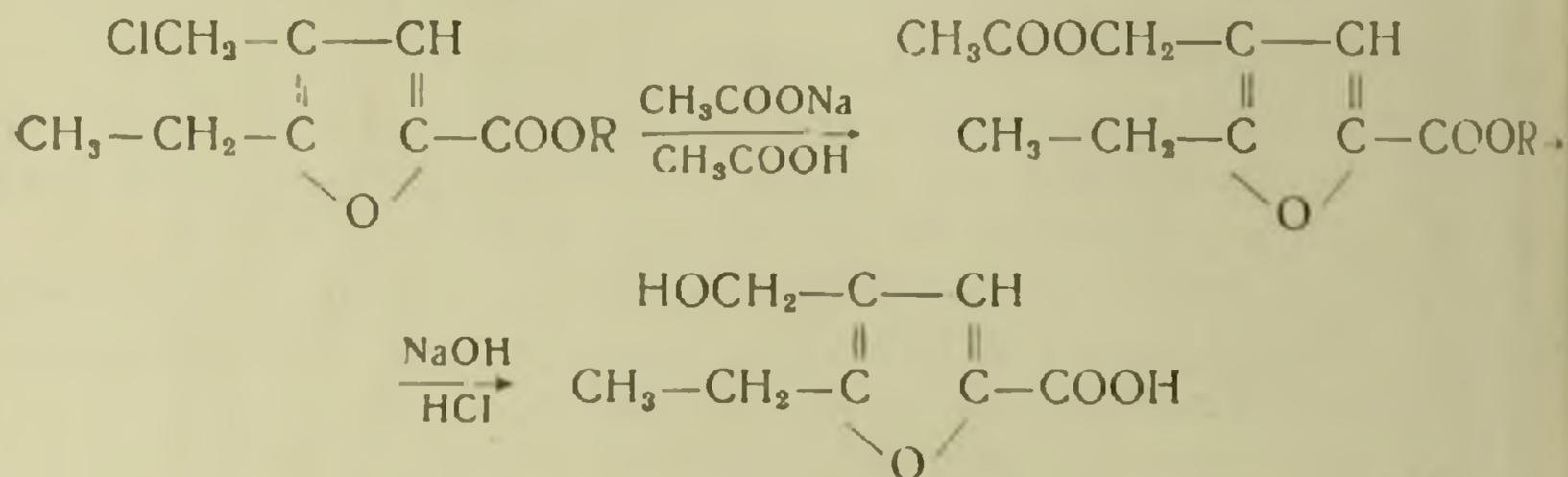
Эта реакция, по сравнению с хлорметилированием эфиров фуран-2-карбоновой кислоты, проводится в более мягких условиях, что объясняется наличием, в 5-ом положении фуранового кольца, этильного радикала, значительно облегчающего введение хлорметильной группы в положение 4.

Восстановление эфиров 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты цинковой пылью и хлористым водородом, в среде 95%-ной уксусной кислоты, приводит к эфирам 4-метил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты, дальнейшее омыление которых образует соответствующую кислоту.



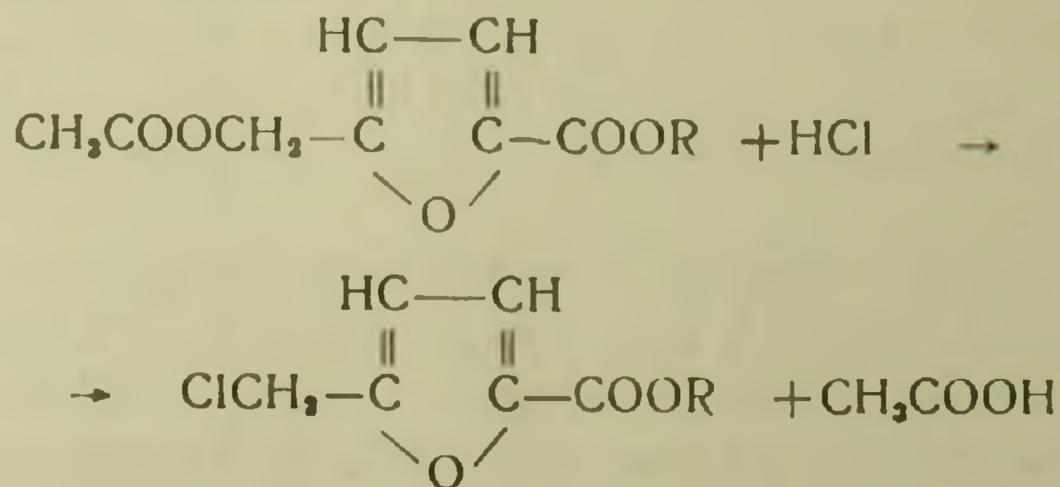
Взаимодействием эфиров 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты со вторичными аминами были получены соответствующие эфиры 4-диалкиламинометилпроизводных (табл. 1).

С безводным уксуснокислым натрием в среде ледяной уксусной кислоты эфиры 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты образуют эфиры 4-ацетоксиметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты, омылением которых можно перейти к соответствующей оксикислоте.



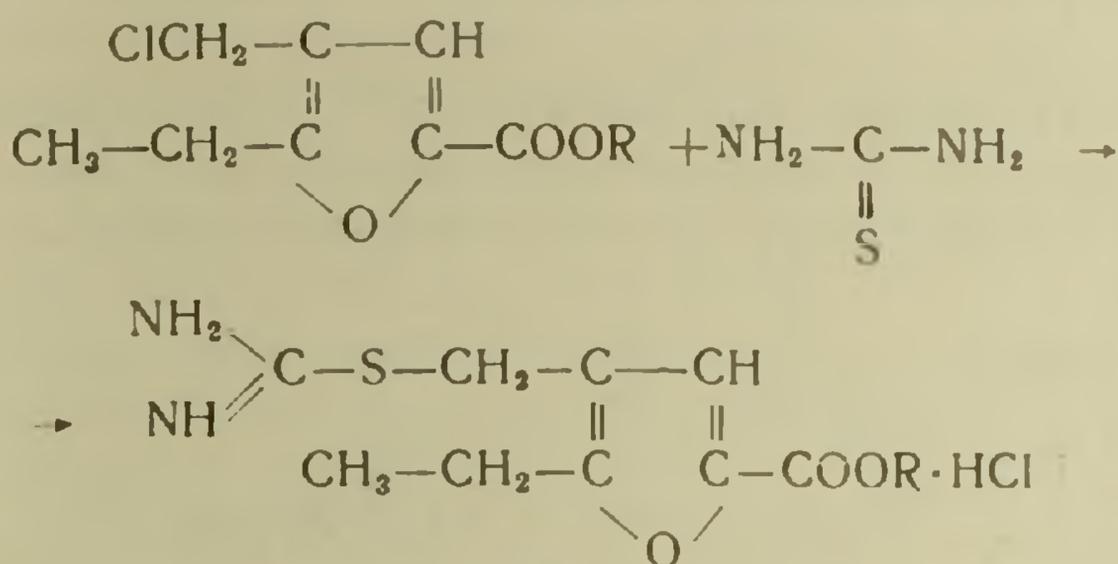
Аналогично из эфиров 5-хлорметил- и 5-( $\alpha$ -хлорэтил) фуран-2-карбоновых кислот были получены соответствующие ацетоксиметилпроизводные (табл. 2), а омылением эфиров 5-ацетоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты получена 5-оксиметилфуран-2-карбоновая кислота. Синтез этой кислоты указанным путем представляет определенный интерес, так как непосредственное омыление эфиров 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты едкими щелочами не приводит к удовлетворительным результатам.

Попытки хлорметилирования эфиров 5-ацетоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты показали, что вместо ожидаемой реакции, под действием хлористого водорода, происходит расщепление исходного эфира по следующей схеме

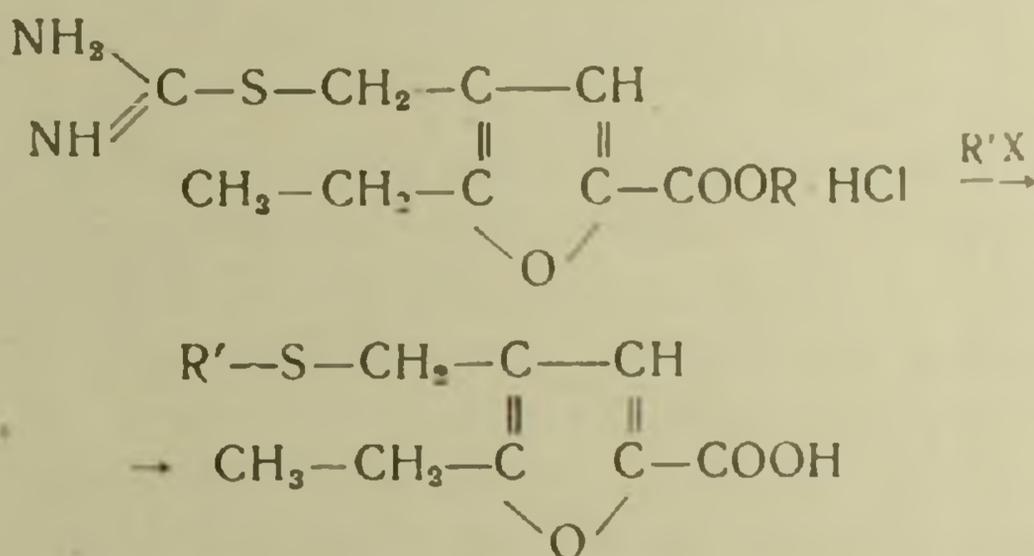


Причем расщепление имеет место независимо от наличия в среде параформальдегида и хлористого цинка.

При взаимодействии эфиров 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты, а также эфиров других хлоралкилфуран-2-карбоновых кислот с тиомочевинной, почти с количественными выходами получены соответствующие продукты присоединения (табл. 3).



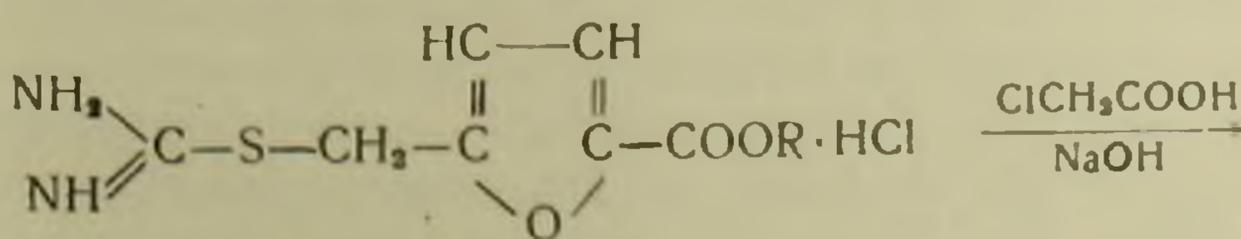
Полученные производные тиомочевинны представляют собой бесцветные, хорошо кристаллизующиеся вещества с отчетливой температурой плавления; они могут быть использованы для характеристики хлорметилпроизводных. Указанные соединения оказались также ценными промежуточными продуктами в синтезе серусодержащих производных фурана различной структуры. Так, например, реакцией этих соединений с бромистым бутилом или хлористым бензилом, в присутствии едкого натра, получены S-замещенные производные.

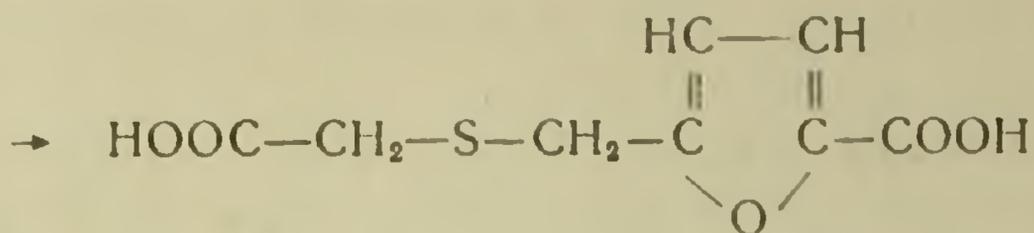


где  $\text{R}' = \text{C}_4\text{H}_9-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ .

Аналогичным образом синтезированы 5-бутил- и 5-бензил-меркаптометилфуран-2-карбоновые кислоты.

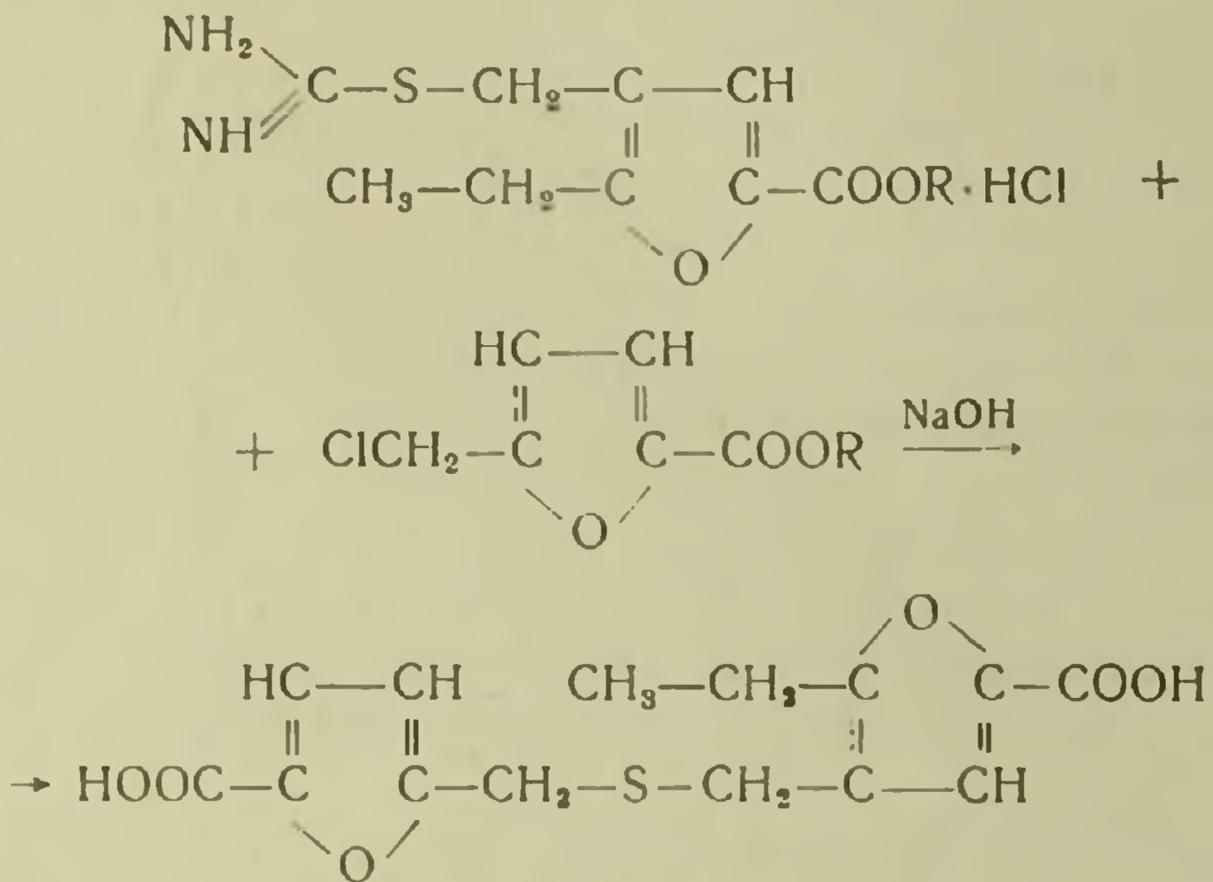
При взаимодействии хлористоводородных солей эфиров S-(2-карбалкоксифурурил-5) тиомочевинны с хлоруксусной кислотой получается 5-карбоксиметилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота.





Применение эфиров 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты вместо хлоруксусной кислоты приводит к ди-(2-карбоксифурфурил-5)сульфиду.

Хлористоводородные S-(2-карбалкокси-5-этилфурил-4)метилтвомочевины с эфирами 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты образуют 4-(5'-карбоксифурфурил-2'-меркаптометил)-5-этилфуран-2-карбоновую кислоту.



*Экспериментальная часть. Этиловый эфир 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты.* В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, стеклянной трубкой, доходящей до дна, термометром и газоотводной трубкой, помещают 42 г (0,25 моля) этилового эфира 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты (6), 11,2 г (0,37 моля) параформальдегида, 10 г безводного хлористого цинка и 100 мл хлороформа. Содержимое колбы при перемешивании охлаждают смесью льда и соли до 0—1° и пропускают в течение 1,5 часов ток сухого хлористого водорода с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 4—5°, после чего удаляют охлаждающую баню и продолжают перемешивание в течение 1,5 часов. Затем содержимое колбы вливают в 100 мл холодной воды, отделяют хлороформенный слой, а водный экстрагируют хлороформом, который присоединяют к основному продукту. Хлороформенный раствор промывают 2—3 раза ледяной водой, высушивают безводным сернокислым натрием, отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса и остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, перегоняющийся при 119—121°/1 мм. Выход 44 г или 81,5% теоретического количества.

$d_4^{20}$  1,1663;  $n_D^{20}$  1,5040;  $M_{R_D}$  найдено 55,00; вычислено 53,44.

Найдено %: Cl 16,49

$C_{10}H_{13}ClO_3$ . Вычислено %: Cl 16,39.

*Метиловый эфир 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты.* 38,5 г (0,25 моля) метилового эфира 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты хлорметилировались описанным выше способом в присутствии 11,2 г (0,37 моля) параформальдегида и 10 г безводного хлористого цинка в 100 мл хлороформа. Продукт реакции перегонялся при 109—111°/0,5 мм. Выход 40,7 г или 80,3% теоретического количества.

$d_4^{20}$  1,2098;  $n_D^{20}$  1,5145;  $MR_D$  найдено 50,46; вычислено 48,79.

Найдено %: Cl 17,78

$C_9H_{11}ClO_3$ . Вычислено %: Cl 17,50.

*Этиловый эфир 4-метил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты.*

В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с газоотводной трубкой, термометром и стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы, служащей для ввода хлористого водорода, помещают 54,1 г (0,25 моля) этилового эфира 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты и 150 мл 95%-ной уксусной кислоты. При энергичном перемешивании в течение 20 минут небольшими порциями вносят в реакционную колбу 49 г (0,75 г-ат.) цинковой пыли. После прибавления всего количества цинка в смесь пропускают в течение 2,5 часов ток сухого хлористого водорода с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 55—60°. После охлаждения смесь вливают в 400 мл воды со льдом. Отделяют верхний слой, водный — тщательно экстрагируют эфиром.

Соединенные эфирные экстракты 2—3 раза промывают водой, раствором карбоната калия, снова водой и сушат над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме, собирая продукт, кипящий при 90—91°/2 мм. Выход 31,0 г или 68,1% теоретического количества.

$d_4^{20}$  1,0500;  $n_D^{20}$  1,4800;  $MR_D$  найдено 49,30; вычислено 48,54.

Найдено %: C 66,26; H 7,45

$C_{10}H_{14}O_3$ . Вычислено %: C 65,92; H 7,65.

*Метиловый эфир 4-метил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты.*

50,6 г (0,25 моля) метилового эфира 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты восстанавливают по описанному выше способу 49 г (0,75 г-ат.) цинковой пыли в 150 мл 95%-ной уксусной кислоты.

Продукт реакций перегоняется при 86—87°/2 мм. Выход 28,6 г или 68,1% теоретического количества.

$d_4^{20}$  1,0829;  $n_D^{20}$  1,4870;  $MR_D$  найдено 44,67; вычислено 43,93.

Найдено %: C 64,33; H 7,24

$C_9H_{12}O_3$ . Вычислено %: C 65,92; H 7,65.

*4-метил-5-этилфуран-2-карбоновая кислота.* Смесь 18,2 г (0,1 моля) этилового эфира 4-метил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты и 75 мл 10%-ного раствора едкого натра при перемешивании

нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 1,5 часов. Экстрагируют эфиром и вливают в стакан, содержащий 20 мл концентрированной соляной кислоты и 50 г льда.

Выделившуюся кислоту отсасывают и перекристаллизовывают из бензола; т. п. 135—136°.

Выход 15,1 г или 80,2% теории.

Найдено %: С 62,42; Н 6,63

$C_8H_{10}O_3$ . Вычислено %: С 62,35; Н 6,90.

*Алкиловые эфиры 4-диалкиламинометил-5-этилфуран-2-карбоновых кислот.* Смесь 0,1 моля алкилового эфира 4-хлорметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты и 0,25 моля вторичного амина в 70 мл сухого бензола нагревают с обратным холодильником или в запаянной стеклянной трубке на водяной бане в течение 6 часов. Затем при охлаждении приливают соляной кислоты до кислой реакции на конго. Отделив бензольный слой, водный насыщают углекислым калием, приливают 2—3 мл раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

Данные, характеризующие физико-химические свойства полученных соединений, приведены в табл. 1.

*Алкиловые эфиры ацетоксиалкилфуран-2-карбоновых кислот.* Смесь 0,2 моля алкилового эфира хлоралкилфуран-2-карбоновой кислоты, 0,3 моля безводного уксуснокислого натрия и 200 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании нагревают с обратным холодильником в течение 10 часов так, чтобы содержимое колбы интенсивно кипело.

После охлаждения смесь сливают в стакан, содержащий 300 мл воды со льдом, отделяют маслянистый слой, а водный несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт присоединяют к основному продукту, затем 2 раза промывают водой, раствором углекислого калия, снова водой и сушат над сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 2.

*5-оксиметилфуран-2-карбоновая кислота.* Смесь 21,2 г (0,1 моля) этилового эфира 5-ацетоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты в 50 мл 20%-ного раствора едкого натра при перемешивании нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 3 часов.

Экстрагируют эфиром и, охлаждая ледяной водой, подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Оставляют несколько часов в холодильнике, отсасывают выделившуюся кислоту и перекристаллизовывают из 25 мл воды.

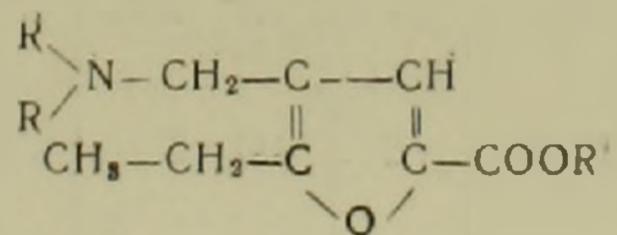
Выход 10,8 г или 76% теории.

Т. пл. 164° (по литературным данным т. пл. 164°) (7,8).

Найдено %: С 50,63; Н 4,19

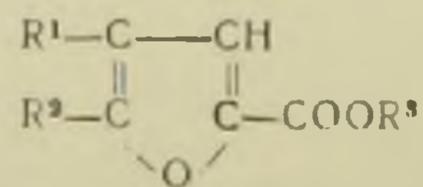
$C_6H_6O_4$ . Вычислено %: С 50,71; Н 4,25.

Таблица 1



R	R'	Выход в %	Температура кипения в °C	Давление в мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MRD		Анализ в %						Температура плавления солей в °C		
							вычислено	найдено	C		H		N		иодметилат	иодэтилат	хлоргидрат
									вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено			
CH <sub>3</sub> —	CH <sub>3</sub> —	77,3	117—118	3	1,0527	1,4910	57,10	58,12	62,53	62,42	8,11	8,17	6,62	6,59	195—197	115—117	171—172
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	CH <sub>3</sub> —	79,5	130—131	3	1,0247	1,4920	66,34	67,75	65,25	65,54	8,84	8,72	5,85	5,82	178—179	162—163	155—156
CH <sub>3</sub> —	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	78,4	120—121	2	1,0272	1,4885	61,72	63,24	63,96	63,77	8,50	8,25	6,21	6,13	205—206	—	202—203
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	80,5	126—127	1,5	1,0083	1,4860	70,95	72,13	66,37	66,61	9,15	8,99	6,52	5,59	138—140	—	164—165

Таблица 2



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход в %	Температура кипения в °C	Давление в мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ в %			
								вычислено	найдено	C		H	
										вычислено	найдено	вычислено	найдено
H	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> -	74,3	132-133	2	плавится при		40 - 41°		54,54	54,80	5,09	5,27
H	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	75,4	130-131	1	1,1868	1,4870	50,20	51,42	56,59	56,57	5,70	5,95
H	CH <sub>3</sub> COOCH-   CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -	76,2	119-120	0,5	1,1846	1,4900	50,20	51,30	56,59	56,51	5,70	5,95
H	CH <sub>3</sub> COOCH-   CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	75,8	152-154	5	1,1388	1,4810	54,82	56,53	58,39	58,10	6,23	6,45
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	74,8	136-137	1	1,1719	1,4875	54,82	55,57	58,39	58,71	6,23	6,19
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	75,2	139-140	1	1,1104	1,4860	59,43	62,12	59,99	59,91	6,71	6,89

4-оксиметил-5-этилфуран-2-карбоновая кислота. 12,0 г (0,05 моля) этилового эфира 4-ацетоксиметил-5-этилфуран-2-карбоновой кислоты омылялись по способу, указанному выше. После подкисления реакционную смесь оставляют на ночь в холодильнике. Выделившееся масло экстрагируют эфиром; эфирный экстракт сушат над сернистым натрием, затем кипятят с животным углем, фильтруют и отгоняют эфир. Остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход 6,4 г или 75,3% теоретического количества. Т. пл. 91—92°.

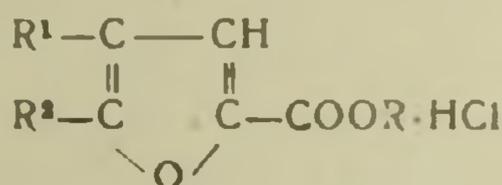
Найдено %: С 56,38; Н 6,15

$C_8H_{10}O_4$ . Вычислено %: С 56,51; Н 5,92.

Получение продуктов присоединения алкиловых эфиров хлоралкилфуран-2-карбоновых кислот с тиомочевинной. Смесь 0,1 моля алкилового эфира хлоралкилфуран-2-карбоновой кислоты, 0,1 моля тиомочевины и 20 мл абсолютного метилового спирта нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 4—5 часов. Содержимое колбы сливают в стакан и при охлаждении и энергичном помешивании приливают 100 мл абсолютного эфира. Полученные кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством абсолютного эфира и сушат.

Данные о физико-химических свойствах полученных соединений приведены в табл. 3.

Таблица 3



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход %	Температура пл. °C	Анализ в %	
					най-дено	вычи-слено
H	$  \begin{array}{l}  NH_2 \\  \backslash \\  C-S-CH_2- \\  \parallel \\  NH  \end{array}  $	CH <sub>3</sub> —	98,3	161—162	12,65	12,79
H	$  \begin{array}{l}  NH_2 \\  \backslash \\  C-S-CH_2- \\  \parallel \\  NH  \end{array}  $	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	97,8	157—158	12,31	12,11
H	$  \begin{array}{l}  NH_2 \\  \backslash \\  C-S-CH- \\  \parallel \quad   \\  NH \quad CH_3  \end{array}  $	CH <sub>3</sub> —	95,2	—	12,37	12,11
H	$  \begin{array}{l}  NH_2 \\  \backslash \\  C-S-CH- \\  \parallel \quad   \\  NH \quad CH_3  \end{array}  $	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	95,7	—	11,62	11,50
$  \begin{array}{l}  NH_2 \\  \backslash \\  C-S-CH_2- \\  \parallel \\  NH  \end{array}  $	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	CH <sub>3</sub> —	98,5	199—200	11,75	11,50
$  \begin{array}{l}  NH_2 \\  \backslash \\  C-S-CH_2- \\  \parallel \\  NH  \end{array}  $	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	97,3	164—165	11,03	10,94

*5-бутилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота.* В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 26,5 г (0,1 моля) хлористоводородной S-(2-карбэтоксифурфурил-5)тиомочевины, 27,3 г (0,2 моля) бромистого бутила и 50 мл этилового спирта. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 15 минут (до растворения), удаляют водяную баню и из капельной воронки приливают 20 г (0,5 моля) едкого натра, растворенного в 200 мл 50%-ного этилового спирта. Нагревание на кипящей водяной бане и перемешивание продолжают в течение 4 часов, после чего, заменив обратный холодильник нисходящим, отгоняют при перемешивании этиловый спирт. По охлаждении реакционную смесь экстрагируют эфиром и вливают в стакан, содержащий 200 г льда и 75 мл концентрированной соляной кислоты. Выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают водой и сушат на воздухе. Т. п. 56—58°. Для очистки полученную кислоту растворяют в 100 мл абсолютного этилового эфира, прибавляют 5—10 г животного угля, кипятят с обратным холодильником 30 минут, фильтруют и испаряют эфир. Выход очищенной указанным образом 5-бутилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты 18 г или 84,1% теории. Т. пл. 59—60° [по литературным данным 60°(°)]; проба смешения с известным образцом не дает депрессии.

*5-бензилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота.* Получена аналогично из 26,5 г (0,1 моля) хлористоводородной S-(2-карбэтоксифурфурил-5)тиомочевины, 18,8 г (0,15 моля) хлористого бензила и 16 г (0,4 моля) едкого натра. Перекристаллизованная из 50%-ной уксусной кислоты 5-бензилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота плавится при 122—123°. Выход 21,6 г или 87,1% теории.

Найдено %: S 13,27

$C_{13}H_{12}O_3S$ . Вычислено %: S 13,33.

*5-карбоксиметилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота.* Получена, как указано выше, из 26,5 г (0,1 моля) хлористоводородной S-(2-карбэтоксифурфурил-5)тиомочевины, 14,2 г (0,15 моля) хлоруксусной кислоты в 50 мл этилового спирта и 20 г (0,5 моля) едкого натра, растворенного в смеси 80 мл воды и 120 мл этилового спирта.

После отгонки спирта содержимое колбы, при охлаждении и перемешивании, подкисляют концентрированной соляной кислотой. Перекристаллизованная из 40 мл воды 5-карбоксиметилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота плавится при 152—153°. Выход 18 г или 83,3% теоретического количества.

Найдено %: C 44,37; H 3,39; S 14,97

$C_8H_8O_5S$ . Вычислено %: C 44,44; H 3,73; S 14,83.

*Ди-(5-карбоксифурфурил) сульфид.* Получен аналогичным образом из 26,5 г (0,1 моля) хлористоводородной S-(2-карбэтоксифурфурил-5) тиомочевины, 28,3 г (0,15 моля) этилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты и 20 г (0,5 моля) едкого натра. Перекристаллизованный из 150 мл 75%-ной уксусной кислоты ди-(5-кар-

боксифурфурил)-сульфид плавится при 219—220° (по литературным данным 220° (1°); проба смешения с известным образцом не дает депрессии. Выход 21 г или 74,5% теории.

Найдено %: С 51,03; Н 3,79; S 11,46

$C_{12}H_{10}O_6S$ . Вычислено %: С 51,05; Н 3,57; S 11,36.

*4-бутилмеркаптометил-5-этилфуран-2-карбоновая кислота.*

Получена из 14,6 г (0,05 моля) хлористоводородной S-(2-карбэтоксн-5-этилфурил-4) метилтиомочевны, 13,7 г (0,1 моля) бромистого бутила и 10 г (0,25 моля) едкого натра. После отгонки спирта содержимое колбы вливают в стакан, содержащий 100 г льда и 30 мл концентрированной соляной кислоты, оставляют на ночь в холодильнике для завершения кристаллизации. Отсасывают и сушат в вакуум-эксикаторе. Выход 9,7 г или 80,1% теории. Т. пл. 33—34°.

Найдено %: С 59,36; Н 7,62; S 13,14

$C_{12}H_{18}O_3S$ . Вычислено %: С 59,48; Н 7,48; S 13,23.

*4-бензилмеркаптометил-5-этилфуран-2-карбоновая кислота.*

Получена из 14,6 г (0,05 моля) хлористоводородной S-(2-карбэтоксн-5-этилфурил-4)-метилтиомочевны, 9,4 г (0,075 моля) хлористого бензила и 8 г (0,2 моля) едкого натра. После отгонки спирта натриевая соль продукта реакции выделяется в виде маслянистого слоя, который вливают в стакан, содержащий 100 г льда и 30 мл концентрированной соляной кислоты. Полученные кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из петролейного эфира. Выход 11,3 г или 82,0% теоретического количества. Т. пл. 71—72°.

Найдено %: С 65,27; Н 5,98; S 11,72

$C_{15}H_{16}O_3S$ . Вычислено %: С 65,20; Н 5,83; S 11,60.

*4-(5'-карбоксивурфурил-2'-меркаптометил)-5-этилфуран-2-карбоновая кислота.* Получена из 14,6 г (0,05 моля) хлористоводородной S-(2-карбэтоксн-5-этилфурил-4) метилтиомочевны, 14,1 г (0,075 моля) этилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты и 10 г (0,25 моля) едкого натра. Перекристаллизованный из 100 мл 75% уксусной кислоты продукт реакции плавится при 202—203°. Выход 12,4 г или 80,0% теории.

Найдено %: С 54,45; Н 4,75; S 10,28

$C_{14}H_{14}O_6S$ . Вычислено %: С 54,18; Н 4,54; S 10,33.

Институт тонкой органической химии

Академии наук Армянской ССР

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ ԵՎ Ն. Ս. ՇԱՐՈՅԱՆ

Հետազոտությունն Ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում

Հաղորդում XIX: Ֆուրանի մի բանի ածանցյալների սինթեզը

Ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների չլորակիման ռեակցիայի ուսումնասիրությունը հնարավորություն տվեց ստանալու մի շարք միացություններ, որոնք հետաքրքրություն են ներկայացնում ոչ միայն օրգանական սինթեզի, այլև բիոլոգիական հատկությունների տեսակետից:

Այս հաղորդման մեջ բերված են մի քանի ավյալներ, որոնք ստացված են 5-էթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների բյուրմեթիլման և սինթեզված միացութունների հետ կատարված որոշ փոխարկումների ժամանակ: Այդ էսթերների բյուրմեթիլումն իրականացրել ենք պարաֆորմալդեհիդի և բյուրաջրածնի միջոցով՝ անջուր ցինկի բյուրիդի ներկայությամբ: Ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների համեմատությամբ այս ղեկարգումնեակցիան ընթանում է ավելի մեղմ պայմաններում, որը կարելի է բացատրել ֆուրանի օդակի 5-րդ տեղում էթիլ խմբի ներկայությամբ:

Վերականգնելով 4-բյուրմեթիլ-5-էթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերները (1) ցինկի փոշու և բյուրաջրածնի ազդեցությամբ 95% բացախաթթվի միջավայրում, ստացվել են 4-մեթիլ-5-էթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերներ, իսկ սրանց հիդրոլիզից 4-մեթիլ-5-էթիլֆուրան-2 կարբոնաթթու: 1-ի և երկրորդային ամինների փոխազդեցությունից ստացել ենք համապատասխան ամինոմիացութուններ (աղյուսակ 1), իսկ 1-ի և անջուր բացախաթթվական նատրիումի փոխազդեցությունից համապատասխան ացետոբսի ածանցյալներ: Նման ձևով սինթեզել ենք նաև այլ բյուրալիլֆուրան-2-կարբոնաթթուների էսթերների ացետոբսի ածանցյալներ (աղյուսակ 2), որոնց հիդրոլիզից ստացվում են համապատասխան օրսիմեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթուներ:

1-ի ինչպես նաև մի քանի այլ բյուրալիլֆուրան-2-կարբոնաթթուների էսթերների և թիոմիդանյութի փոխազդեցությունից ստացել ենք համապատասխան S-տեղակալված միացութուններ (աղյուսակ 3), որոնք արժեքավոր ելանյութեր են ֆուրանի ծծումբ պարունակող բաղաձայնի ածանցյալների սինթեզի համար: Մենք այդ միացութուններից ստացել ենք ֆուրանի S-տեղակալված մի շարք ալիլիլ, արալիլիլ, կարբօբսիլալիլիլ, հետերոցիկլիկ ռադիկալներ պարունակող ածանցյալներ:

#### ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

<sup>1</sup> А. Л. Мнджоян, М. Т. Григорян, ДАН АрмССР, т. XVII, 101 (1953). <sup>2</sup> А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохикян и Г. Л. Попаян, ДАН АрмССР, т. XVII, 145 (1953). А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян и Н. М. Диванян, ДАН АрмССР, т. XVII, 161 (1953). <sup>3</sup> Р. Андристано, Ann. Chim (Rome) 40, 30 (1950); Chem. Abstr. 45, 7563a; О. Мольденауер, Г. Траутман, В. Ирион, Р. Флугер, Г. Дезер, Д. Мастаглио, А. 580, 169 (1953). <sup>4</sup> А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян и Э. А. Маркарян, ДАН АрмССР, т. XXV, 277 (1957). <sup>5</sup> А. Л. Мнджоян и А. А. Ароян, ДАН АрмССР, т. XXV, 267 (1957). <sup>6</sup> А. Л. Мнджоян и А. А. Ароян, Синтезы гетероциклических соединений, т. 2, стр. 88, 1957. <sup>7</sup> Э. Фишер, Г. Андреае, Ber. 36, 2590 (1903). <sup>8</sup> О. Мольденауер, В. Ирион, Д. Мастаглио, Г. Марвиц, Ann. 580, 182 (1953). <sup>9</sup> А. Л. Мнджоян и Н. М. Диванян, ДАН АрмССР, т. XXIV, 37 (1957). <sup>10</sup> А. Л. Мнджоян и С. Г. Азбалаян, Синтезы гетероциклических соединений, т. 2, стр. 28 (1957).