



В случае сивлана и 2,3-диметилфурана мы исходили из эквимолекулярных количеств реагентов, для 2-бензил- и 2-п-толилметилфурана был применен избыток формилирующего комплекса.

Полученные альдегиды идентифицированы в виде кристаллических семикарбазонов.

В качестве формилирующего агента нами был применен также диэтилформамид, однако в этом случае альдегиды получались с более низкими (до 10%) выходами.

Элементарный анализ полученных альдегидов произведен Р. А. Мегроян.

*Экспериментальная часть. 5-Метилфурфурол.* В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром и воздушным холодильником, помещают 14,6 г (0,2 моля) диметилформамида. Охладив до 0°, по каплям, при перемешивании, приливают в течение 40 минут 30,7 г (0,2 моля) хлорокиси фосфора так, чтобы температура смеси не поднималась выше 10°. По окончании прибавления перемешивание продолжают еще 30 минут и затем приливают 16,4 г (0,2 моля) свежеперегнанного сивлана, при температуре не выше 10°. Реакционную смесь оставляют стоять в охлаждающей бане при 0—5° еще 50—60 минут, удаляют баню, дают температуре подняться до комнатной, оставляют еще 20 минут и сливают в стакан, содержащий 200 мл ледяной воды. Нейтрализуют углекислым натрием и оставляют на ночь. Выделившийся слой альдегида 3—4 раза экстрагируют эфиром, соединенные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 80—81/12 мм. Выход 18,0 г, или 81,7% теории.

5-Метилфурфурол светло-желтая жидкость, растворимая в обычных органических растворителях: семикарбазон плавится при 193—194°.

$D_4^{20}$  1,1126;  $n_D^{20}$  1,5993. Найдено %: С—65,46; Н—5,55

$C_6H_6O_2$ . Вычислено %: С—65,46; Н—5,49.

*5-Бензилфурфурол.* К 11,0 г (0,15 моля) диметилформамида, охлажденного до 0°, при перемешивании прибавляют 23,0 г (0,15 моля) хлорокиси фосфора так, чтобы температура не поднималась выше 10°. По окончании перемешивание продолжают еще 30 минут и при этой температуре в течение получаса приливают 15,8 г (0,1 моля) свежеперегнанного 5-бензилфурана. Далее смесь оставляют стоять в ледяной бане 30 минут и еще 30 минут при комнатной температуре, сливают в стакан с 200 мл ледяной воды. После стояния в течение ночи экстрагируют выделившийся слой эфиром, высушивают над сульфатом натрия и, отогнав растворитель, перегоняют остаток в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 140—141°/1 мм. Выход 15,0 г, или 80,5% теории.

5-Бензилфурфурол—светло-желтая подвижная жидкость, раствори-

мая в органических растворителях. При стоянии кристаллизуется и плавится при 33—34°. Семикарбазон плавится при 194—195°.

$d_4^{20}$  1,1417;  $n_D^{20}$  1,5870. Найдено %: С—77,16; Н—5,70

$C_{12}H_{10}O_2$ . Вычислено %: С—77,40 Н—5,41.

*5-п-Толилметилфурфурол.* К 10,9 г (0,15 моля) диметилформамида, охлажденного до 0°, при интенсивном перемешивании медленно прибавляют 23,0 г (0,15 моля) хлорокиси фосфора с такой скоростью, чтобы температура не повышалась выше 30°. После окончания прибавления смесь оставляют стоять при 0° 20 минут, затем приливают 17,2 г (0,1 моля) 2-п-толилметилфурана с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 20°. Оставляют 15 минут при температуре 0° и, удалив охлаждающую баню, дают подняться температуре до комнатной. Продержав смесь еще 25 минут при этой температуре, сливают в стакан с 200 мл ледяной воды, нейтрализуют карбонатом натрия и оставляют на ночь. Выделившийся слой экстрагируют эфиром, высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 138—140°/1 мм. Выход 15,8 г, или 78,9% теории.

5-п-Толилметилфурфурол при стоянии кристаллизуется; будучи перекристаллизован из абсолютного эфира плавится при 82—84°. Семикарбазон плавится при 197—198°.

Найдено %: С—78,08; Н—5,98

$C_{13}H_{12}O_2$ . Вычислено %: С—77,98; Н—6,04.

*4,5-Диметилфурфурол.* К 7,3 г (0,1 моля) диметилформамида, охлажденного до 0°, при перемешивании приливают 15,3 г (0,1 моля) хлорокиси фосфора так, чтобы температура реакционной смеси не повышалась выше 10°. По окончании перемешивание продолжают 30 минут и при этой температуре прибавляют 9,6 г (0,1 моля) свежеперегнанного 2,3-диметилфурана так, чтобы температура не поднималась выше 10°. Перемешивание продолжают еще 30 минут, затем прибавляют при этой температуре 9,6 г (0,1 моля) свежеперегнанного 2,3-диметилфурана. Оставляют стоять в ледяной бане 30 минут, удаляют баню, дают температуре подняться до комнатной и оставляют стоять при этой температуре еще 30 минут. Сливают в стакан со 100 мл ледяной воды, нейтрализуют карбонатом натрия и оставляют на ночь. Выделившийся слой экстрагируют, высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 98—100°/12 мм. Выход 9,0 г, или 72,5% теории.

4,5-Диметилфурфурол—светло-желтая подвижная жидкость, растворимая в органических растворителях; при стоянии темнеет. Семикарбазон плавится при 220—221° с разложением.

$d_4^{20}$  1,0160;  $n_D^{20}$  1,5130; Найдено %: С—67,56; Н—6,35.

$C_7H_8O_2$ . Вычислено %: С—67,74; Н—6,49

**Հետազոտության Ծուրանի ածանցյալների բնագավառում**

**Հաղորդում XX: Ֆորմիլացման ռեակցիան ֆուրանի շարքում**

Ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների ընթացիկացման ռեակցիան<sup>(1)</sup> լայն հնարավորություններ բաց արեց ֆուրան-2-կարբոնաթթվի 5-տեղակալված ածանցյալների սինթեզի համար<sup>(2)</sup>: Այդ տեսակետից բավականաչափ հետաքրքրություն է ներկայացնում նաև ֆուրանի և նրա ածանցյալների ֆորմիլացման ռեակցիան:

Հետերոցիկլիկ միացությունների շարքում ֆորմիլացման ռեակցիան առաջին անգամ իրականացրել են Կինգը և Նորդը<sup>(3)</sup>:

Նրանք իրեն ֆորմիլացման միջոց օգտագործել են մեթիլֆորմամիդը և ֆոսֆորի օքսիբյուրիդը: Այլ հեղինակներ օգտագործել են դիմեթիլֆորմամիդ և ֆոսֆորի օքսիբյուրիդը:

Մենք ֆորմիլացման ենք ենթարկել ֆուրանի մի քանի ածանցյալներ ֆոսֆորի օքսիբյուրիդի և դիմեթիլֆորմամիդի միջոցով:

Ֆուրանի մոնոֆոսֆորայլ ածանցյալների դեպքում (սիլվան, 2-բենզոֆուրան, 2-սիտոլիլ ֆուրան) համապատասխան այդ նիդներն էլ իր տատանվում է 78-81 տոկոսի սահմաններում, իսկ 2,3-դիմեթիլֆուրանից՝ ալդեհիդ ստացվում է 72,5 տոկոս էլքով:

Սիլվանի և 2,3-դիմեթիլֆուրանի ֆորմիլացման մամանակ մենք օգտագործել ենք ռեագենտների էկվիմոլեկուլյար քանակություններ, իսկ մյուս դեպքերում վերցված է ֆորմիլացնող կոմպլեքսի ավելցուկ:

Ստացված այդ նիդներն ինդենտիֆիկացված են ընդերեզային սեմիկարբոնիդների ձևով:

Իրեն ֆորմիլացնող միջոց մենք օգտագործել ենք նաև դիմեթիլֆորմամիդ, սակայն այս դեպքում համապատասխան այդ նիդների էլքերը եղել են անհամեմատ ավելի ցածր (մոտ 10 տոկոս):

**ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ**

<sup>1</sup> A. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, ДАН АрмССР, т. XVII, 97(1953). <sup>2</sup> A. Л. Мнджоян и др., ДАН АрмССР, т. XVII, 124(1953); т. XVI, 145 (1953); т. XVII, 161 (1954); т. XXIV, 37(1957); т. XXIV, 73(1957); т. XXV, 133 (1957). <sup>3</sup> King и Nord, J. Org. Chem. 13,635 (1948). <sup>4</sup> A. Geston и P. Mutelec, Am. Chem. Soc. 72, 1422 (1950). <sup>5</sup> Вильсон, Ам. пат. 2,437,569 Марта 1948. С. А. 42,5924 с (1948); 2,558,285, 25 Июня (1951), С. А. 46 1041 (1952). Тисон и Шоу, Am. Chem. Soc. 74, 2273 (1952).