

П. А. Павлов

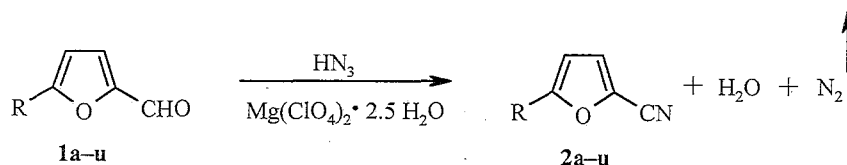
ПРОСТОЙ МЕТОД СИНТЕЗА 5-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ЦИАНОФУРАНОВ

На основе реакции Шмидта разработан новый способ получения 5-R-2-цианофуранов из 5-R-фурфуранов.

Ключевые слова: азотистоводородная кислота, нитрил, фурановый альдегид, цианофуран, 2-цианофураны.

Реакция Шмидта [1] выгодно отличается от других способов получения нитрилов, так как проводится в одну стадию с использованием легкодоступных исходных реагентов и предусматривает простой способ обработки реакционной смеси. Однако при всех достоинствах она считалась непригодной для получения нитрилов из альдегидов фуранового ряда из-за необходимости использования высоких концентраций сильных минеральных кислот или классических кислот Льюиса, действие которых приводит к осмолению реакционной массы вследствие высокой чувствительности соединений фуранового ряда к кислотам.

В разработанных нами способах синтеза 5-R-2-цианофуранов использовались бензольные растворы азотистоводородной кислоты и каталитическая система хлорная кислота–безводный перхлорат магния в различных соотношениях [2–5]. Методику синтеза можно упростить, отказавшись от присутствия в реакционной среде минеральной кислоты (HClO_4) и труднодоступного безводного MgClO_4 [6]. При этом выход целевых продуктов увеличивается на 5–7% (в случае 5-нитро-2-цианофурана выход практически количественный), повышается безопасность процесса благодаря отсутствию окислителя HClO_4 и бензола, а реакция становится более управляемой, что обеспечивает равномерность выделения газообразного азота. Эффект достигается заменой бензольных растворов азотистоводородной кислоты на хлороформные и использованием в качестве катализатора доступного гидратированного перхлората магния состава $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot (2-2.5)\text{H}_2\text{O}$ – ангидрона.



Значения R, физико-химические и спектральные характеристики соединений **2a-u** приведены в табл. 1, 2.

Физико-химические характеристики 5-R-2-цианофуранов 2a–и

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. кип., °С (мм рт. ст.)/ Т. пл., °С	R	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %
		C	H	N					
2a	C ₅ H ₃ NO	<u>64.44</u>	<u>3.16</u>	<u>14.91</u>	147	H	1.4797	1.0850	84
		64.52	3.25	15.05					
2b	C ₆ H ₅ NO	<u>67.36</u>	<u>4.58</u>	<u>13.00</u>	74–76 (33)	Me	1.4849	1.0398	91
		67.28	4.71	13.08					
2c	C ₁₁ H ₇ NO	<u>78.17</u>	<u>4.07</u>	–	73	Ph	–	–	90
		78.09	4.17						
2d	C ₁₃ H ₇ NO	<u>80.91</u>	<u>3.54</u>	<u>7.23</u>	76	PhC≡C	–	–	94
		80.82	3.65	7.25					
2e	C ₅ H ₂ BrNO	<u>35.03</u>	<u>1.20</u>	<u>8.17</u>	78 (14)	Br	1.5408	1.8976	88
		34.92	1.17	8.14					
2f	C ₅ H ₂ INO	<u>27.50</u>	<u>0.87</u>	<u>6.29</u>	36–37	I	–	–	85
		27.42	0.92	6.40					
2g	C ₅ H ₂ N ₂ O ₃	<u>43.63</u>	<u>1.40</u>	<u>20.18</u>	65	NO ₂	–	–	96
		43.49	1.46	20.29					
2h	C ₆ H ₄ CINO	<u>51.15</u>	<u>2.85</u>	<u>9.79</u>	93 (4)	ClCH ₂	1.5260	1.3614	96
		50.91	2.85	9.89					

2i	C ₁₁ H ₆ N ₂ O ₃	<u>61.84</u> 61.69	<u>2.74</u> 2.82	<u>13.07</u> 13.08	171	4-O ₂ NC ₆ H ₄	-	-	85
2j	C ₁₂ H ₉ NO ₂	<u>72.49</u> 72.35	<u>4.51</u> 4.55	<u>6.92</u> 7.03	155 (4)	4-MeC ₆ H ₄ O	1.5563	1.2851	79
2k	C ₁₁ H ₆ ClNO ₂	<u>60.37</u> 60.16	<u>2.69</u> 2.75	<u>6.30</u> 6.38	43	4-ClC ₆ H ₄ O	-	-	81
2l	C ₆ H ₅ NOS	<u>52.06</u> 51.78	<u>3.54</u> 3.62	<u>10.05</u> 10.06	111 (25)	MeS	1.5622	1.3644	79
2m	C ₉ H ₉ NO ₃ S	<u>51.42</u> 51.17	<u>4.19</u> 4.29	<u>6.65</u> 6.63	161 (8)	EtOOCCH ₂ S	1.5178	1.3453	78
2n	C ₁₁ H ₅ N ₃ O ₅ S	<u>45.51</u> 45.37	<u>1.68</u> 1.73	<u>14.32</u> 14.43	126	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ S	-	-	93
2o	C ₁₀ H ₄ N ₂ O ₂ S	<u>55.70</u> 55.55	<u>1.80</u> 1.86	<u>12.83</u> 12.96	63	5-Циано- 2-фурилтио	-	-	92
2p	C ₉ H ₅ NO ₃ S	<u>52.68</u> 52.17	<u>1.98</u> 2.43	<u>6.71</u> 6.76	82	5-Оксо-2,5-дигидро- 2-фурилтио	-	-	89
2q	C ₁₂ H ₇ NO ₂ S	<u>63.01</u> 62.87	<u>3.00</u> 3.08	<u>6.12</u> 6.11	100	PhCOS	-	-	90
2r	C ₁₂ H ₆ BrNO ₂ S	<u>46.90</u> 46.77	<u>1.91</u> 1.96	<u>4.45</u> 4.55	113	3-BrC ₆ H ₄ COS	-	-	91
2s	C ₁₀ H ₅ NO ₃ S	<u>55.07</u> 54.79	<u>2.22</u> 2.30	<u>6.32</u> 6.39	76	2-Фурилтио	-	-	90
2t	C ₁₁ H ₇ NO ₃ S	<u>56.89</u> 56.65	<u>2.93</u> 3.03	<u>5.95</u> 6.01	81	PhSO ₂	-	-	98
2u	C ₁₂ H ₉ NO ₃ S	<u>58.58</u> 58.29	<u>3.60</u> 3.67	<u>5.61</u> 5.66	121	4-MeC ₆ H ₄ SO ₂	-	-	98

Спектральные характеристики 5-замещенных-2-цианофуранов 2а-и

Соединение	УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ)	ИК спектр, см^{-1}		Спектр ЯМР ^1H				
		ν_{CN}	другие полосы	δ , м. д.			КССВ, J, Гц	
				$\text{H}_{(3)}$ (д)	$\text{H}_{(4)}$ (д)	H_R	$J_{3,4}$	другие КССВ
2а	240 (3.97)	2200	3110 (ν_{CH}); 1575 ($\nu_{\text{цикл}}$)	7.33	6.63 (д. д.)	7.82 (д)	3.7	0.75 ($J_{3,5}$); 1.8 ($J_{4,5}$)
2b	250 (4.17)	2200	3130 (ν_{CH}); 1580 ($\nu_{\text{цикл}}$)	7.15	6.23	2.32 (с)	4.0	—
2с	210 (4.27), 293 (4.37)	2210	3130 (ν_{CH}); 1575 ($\nu_{\text{цикл}}$)	7.01	6.60	7.47 (м)	4.0	—
2d	205 (4.36), 303 (4.83), 318 (4.75)	2200	3115 (ν_{CH}); 1573 ($\nu_{\text{цикл}}$)	6.96	6.85	7.33 (м)	4.0	—
2е	255 (4.13)	2205	3118 (ν_{CH}); 1575 ($\nu_{\text{цикл}}$)	7.28	7.65	—	4.0	—
2f	258 (4.48)	2200	3112 (ν_{CH}); 1580 ($\nu_{\text{цикл}}$)	6.92	6.61	—	4.0	—
2g	290 (4.32)	2244	1505 (ν_{NO_2})	7.60	7.71	—	3.9	—
2h	248 (4.43)	2220	—	6.99	6.45	—	4.0	—
2i	205 (4.08), 333 (4.66)	2231	1515; 1345 (ν_{NO_2})	7.65	7.47	8.30 (д, $m\text{-H}_{Ar}$); 8.03 (д, $o\text{-H}_{Ar}$)	4.0	9.0 ($J_{o,m}$)
2j	217 (4.12), 262 (4.52)	2205	1230; 1260 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)	6.80	5.25	7.03 (д, $m\text{-H}_{Ar}$); 8.80 (д, $o\text{-H}_{Ar}$)	4.0	10.0 ($J_{o,m}$)
2k	222 (4.09), 260 (4.55)	2205	1230; 1260 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)	6.93	5.46	7.27 (д, $m\text{-H}_{Ar}$); 6.97 (д, $o\text{-H}_{Ar}$)	4.0	9.0 ($J_{o,m}$)

2l	237 (3.94), 285 (4.46)	2220	—	6.98	6.28	2.45 (c)	4.0	—
2m	243 (4.09), 2.79 (4.24)	2205	—	7.08	6.54	1.02 (т, CH ₃); (к, CH ₂ -CH ₃); 3.51 (с, CH ₂ -S-)	4.0	7.0
2n	232 (3.87), 271 (4.41)	2205	1365, 1340, 1535 (ν _{NO2})	7.00	6.72	7.60 (м)	4.0	—
2o	244 (4.40), 267 (4.53)	2220	—	7.00	6.69	—	4.0	—
2p	212 (4.13), 255 (4.19), 333 (3.83)	2205	1740, 1780 (ν _{C=O})	7.38	6.88	6.10 (д, д, H-4); 6.40 (т, H-2); 7.67 (д, д, H-3)	4.0	1.75 (J _{2'3'}), 2.00 (J _{2'4'}), 5.50 (J _{3'4'})
2q	205 (4.12), 257 (4.39), 337 (3.75)	2220	1680 (ν _{C=O})	7.09	6.78	7.68 (м)	3.7	—
2r	205 (4.08), 256 (3.87), 333 (3.69)	2220	1700 (ν _{C=O})	6.55	6.01	6.60 (м)	4.0	—
2s	212 (4.19), 248 (4.41), 329 (3.73)	2220	1690 (ν _{C=O})	7.10	6.79	6.55 (к, H-4); 7.44 (д, H-3); 7.58 (д, H-5)	3.85	3.80 (J _{3'4'}), 2.0 (J _{4'5'}), 0.7 (J _{3'5'})
2t	222 (4.35), 256 (4.60)	2205	1130, 1150, 1340 (ν _{SO2})	7.44	7.55	7.85 (м)	4.0	—
2u	229 (4.39), 259 (4.55)	2205	1130, 1155, 1330 (ν _{SO2})	7.36	7.51	2.38 (с, CH ₃); 7.40 (д, m-H); 7.85 (д, o-H)	4.0	8.00 (J _{o,m})

Использование ангидрона в качестве катализатора основано на его высокой дегидратирующей способности и свойствах, по мнению ряда авторов, присущих "мягким" кислотам Льюиса [6, 7]. На основании экспериментальных данных по синтезу 5-R-2-цианофуранов можно заключить, что ангидрон – гидратированный перхлорат магния – по каталитическим свойствам не уступает безводной соли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, УФ спектры записаны на приборе Specord UV-vis в этаноле, спектры ЯМР ^1H – на спектрометре Tesla BS-467 (60 МГц) для соединений **2a,b,e,g,j,k** – в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ и для соединений **2c,f,h,i,e,u** – в CCl_4 , внутренний стандарт ГМДС. Контроль за чистотой синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ (Silufol UV-254, этанол–толуол, 3:20).

Растворы HN_3 в CHCl_3 готовили по методу [1]; ангидрон (ч) п/о "Алтайхимпром".

2-Фуронитрил (2a), 5-метил-2-фуронитрил (2b), 5-фенил-2-фуронитрил (2c), 5-фенилэтинил-2-фуронитрил (2d), 5-бром-2-фуронитрил (2e), 5-иод-2-фуронитрил (2f), 5-нитро-2-фуронитрил (2g), 5-хлорметил-2-фуронитрил (2h), 5-(4-нитрофенил)-2-фуронитрил (2i), 5-(4-метилфенокси)-2-фуронитрил (2j), 5-(4-хлорфенокси)-2-фуронитрил (2k), 5-метилтио-2-фуронитрил (2l), этиловый эфир S-(5-циано-2-фурил)тиогликолевой кислоты (2m), 5-(2,4-динитрофенилтио)-2-фуронитрил (2n), 5-(5-циано-2-фурилтио)-2-фуронитрил (2o), 5-(5-оксо-2,5-дигидро-2-фурилтио)-2-фуронитрил (2p), S-(5-циано-2-фурил)тиобензоат (2q), S-(5-циано-2-фурил)-3-бромтиобензоат (2r), S-(5-циано-2-фурил)-2-тиофуоат (2s), 5-фенилсульфонил-2-фуронитрил (2t), 5-(4-метилфенилсульфонил)-2-фуронитрил (2u) (общая методика). В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалой и обратным холодильником, вводят 0.1 моль исходного фурфуrolа, 0.11 моль раствора HN_3 в CHCl_3 и добавляют 25.0 г (0.1 моль) ангидрона. Газообразный азот начинает выделяться через 5 мин. Через 10–15 мин его ток становится максимальным. По окончании выделения азота реакционную массу доводят до кипения и выдерживают 2 ч. Содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры, добавляют воду и фильтруют. Органический слой дважды промывают водой, сушат безводным Na_2SO_4 , упаривают, остаток перегоняют в вакууме или перекристаллизовывают из этанола. Соединение **2g** перекристаллизовывают из смеси хлороформ–гексан, а **2p** – из CCl_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. Вольф, в кн. *Органические реакции*, сб. 3. Изд-во иностр. лит-ры, Москва, 1951, 293.
2. П. А. Павлов, В. Г. Кульневич, А. с. СССР 1130566; *Б. И.*, № 47, 81 (1984).
3. П. А. Павлов, в кн. *Химия и технология фурановых соединений*, Межвуз. сб. науч. тр. Краснодар. политех. ин-та, Краснодар, 1983, 33.
4. P. A. Pavlov, V. G. Kulnevich, in *Abstracts of V Intern. Symp. of Furan Chem.*, Riga, 1988, 68.
5. П. А. Павлов, В. Г. Кульневич, *ХТС*, 181 (1986).
6. *Химическая энциклопедия*, под ред. И. Л. Кнунянца, 2, Советская энциклопедия, Москва, 1990, 628.
7. *Химическая энциклопедия*, под ред. И. Л. Кнунянца, 3, Большая российская энциклопедия, Москва, 1992, 497.

Кубанский государственный университет,
Краснодар 350040, Россия
e-mail: NMR ESR@chem.kubsu.ru

Поступило в редакцию 24.10.99
После доработки 21.12.2000