

Л. А. Бадовская, В. М. Латашко, В. В. Посконин, Е. П. Грунская,
З. И. Тюхтенева, С. Г. Рудакова, С. А. Пестунова, А. В. Саркисян

РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФУРАНОВЫХ И ГИДРОФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

7*. ПОЛУЧЕНИЕ 2(5Н)-ФУРАНОНА ОКИСЛЕНИЕМ ФУРФУРОЛА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Приведены данные по синтезу 2(5Н)-фуранона окислением фурфурола водным пероксидом водорода в условиях автокатализа накапливающимися кислотами, а также в присутствии каталитических количеств соединений Cr(VI) и Mo(VI). Изучены некоторые превращения 2(5Н)-фуранона в водных растворах: гидролиз, окисление перманганатом калия, комплексообразование с ионами некоторых d-металлов.

Ключевые слова: 2(5Н)-фуранон, гидролиз, комплексообразование, окисление.

2(5Н)-Фуранон (**1**), родоначальник класса 2-бутенолидов, является ценным реагентом в тонком органическом синтезе [2]. Кроме того, в композиции с дикарбоновыми кислотами он применяется в качестве стимулятора роста растений (виноград, овощи, кукуруза, хлопчатник и др.), а также лечебного средства в прудовом рыбоводстве, антисептика древесины, пластификатора [3–6].

Большинство способов получения фуранона **1** основано на использовании в качестве исходных веществ замещенных бутановых кислот, бутанолидов и эфиров оксифурана. Так, он образуется при нагревании диокси-, дихлор-, дибром- или оксихлормасляных кислот [7–14]. Ряд методов основан на превращениях при нагревании в присутствии кислот или аминов α -бром- или α -оксибутиролактонов [15–17]. Известны также способы получения фуранона **1** пиролизом 2,5-диацетокси-2,5-дигидрофурана и кислотным гидролизом 2-ацетокси- или 2-метоксифурана [18–21], каталитическим окислением винилуксусной кислоты молекулярным кислородом с последующей циклизацией полученного продукта [22], восстановлением и термолизом аддукта фурана с малеиновым ангидридом [23], фотолизом диазобутиролактона [24] и др. Все перечисленные выше методы являются многостадийными, в них используются труднодоступные, а в ряде случаев и токсичные исходные вещества.

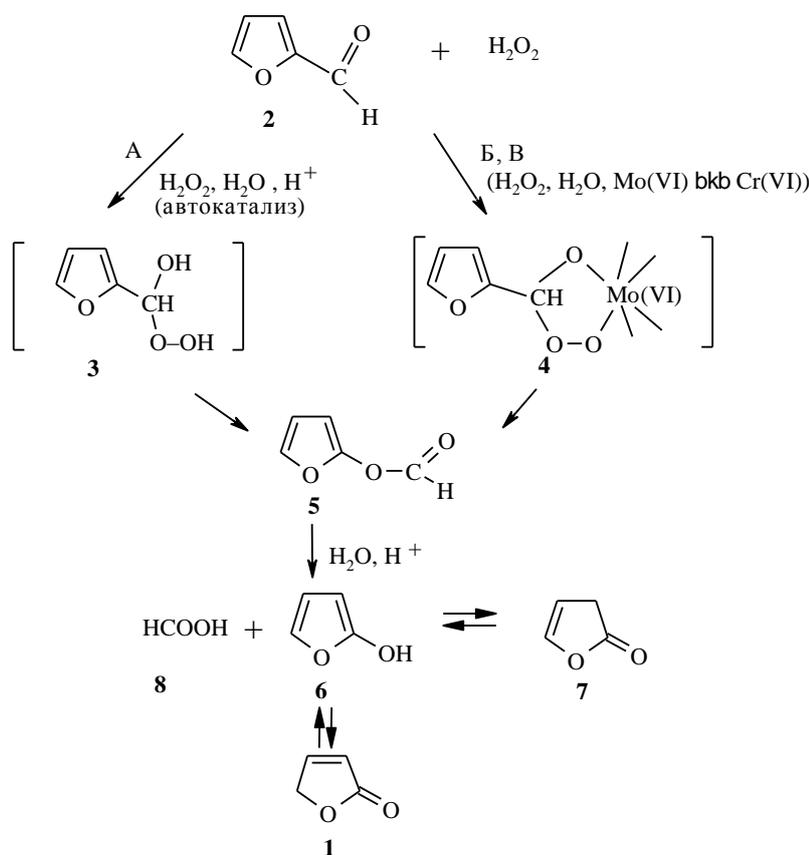
Нами было обнаружено, что фуранон **1** образуется с выходами 35–40% наряду с другими продуктами реакции при взаимодействии доступного фурфурола **2** с водным пероксидом водорода [25, 26]. В более позднем сообщении описано получение лактона **1** с выходом 37% взаимодействием

* Сообщение 6 см. [1].

фурфурола с 30% пероксидом водорода в двухфазной системе вода–дихлорэтан в присутствии сульфата натрия [27]. Таким образом, дальнейшее изучение возможностей получения фуранона **1** перекисным окислением фурфурола **2** представляет несомненный интерес.

В настоящей работе приведены результаты исследования окисления фурфурола **2** водным пероксидом водорода в условиях автокатализа накапливающимися кислотами [25, 28] (методика А), а также в присутствии соединений Mo(VI) (методика Б) или Cr(VI) (методика В), позволившего разработать новые, сравнительно простые пути получения фуранона **1**.

Схема 1



Ход процесса контролировался с помощью УФ спектрофотометрии (расход альдегида **2**), титриметрии и ТСХ (образование перекисных соединений и кислот). Состав продуктов реакции определялся с помощью ТСХ и ВЭЖХ (с применением заведомых образцов).

Установлено, что состав продуктов окисления зависит от условий процесса. В случае окисления по пути А (схема 1) наиболее высокие выходы целевого продукта **1** (35–40%) были достигнуты при молярном соотношении альдегид **2**– H_2O_2 1 : 22, температуре 70–98 °С и использовании 15% водного пероксида водорода. Реакцию проводили до полного расхода исходного альдегида **2** и разрушения остаточных пероксидов

(примерно в течение 4–5 ч). В указанных условиях наряду с целевым фураноном **1** получали также янтарную кислоту с выходами 35–40%. Помимо основных продуктов в реакционной среде содержались циклическая и открытая формы *цис*- β -формилакриловой кислоты, фумаровая и малеиновая кислоты. Последняя хорошо растворяется в фураноне **1**, что затрудняло его выделение в чистом виде.

С целью исключения побочного образования малеиновой кислоты, мешающей выделению фуранона **1**, нами в качестве катализаторов рассматриваемого процесса были использованы соединения Mo(VI) или Cr(VI) (схема 1, пути Б и В соответственно). В присутствии этих катализаторов (Кт) малеиновая кислота образуется в следовых количествах, что упрощает выделение фуранона **1** и обеспечивает большую степень его чистоты. Кроме того, применение Кт позволило сократить длительность разрушения перекисных соединений, а, следовательно, и всего процесса.

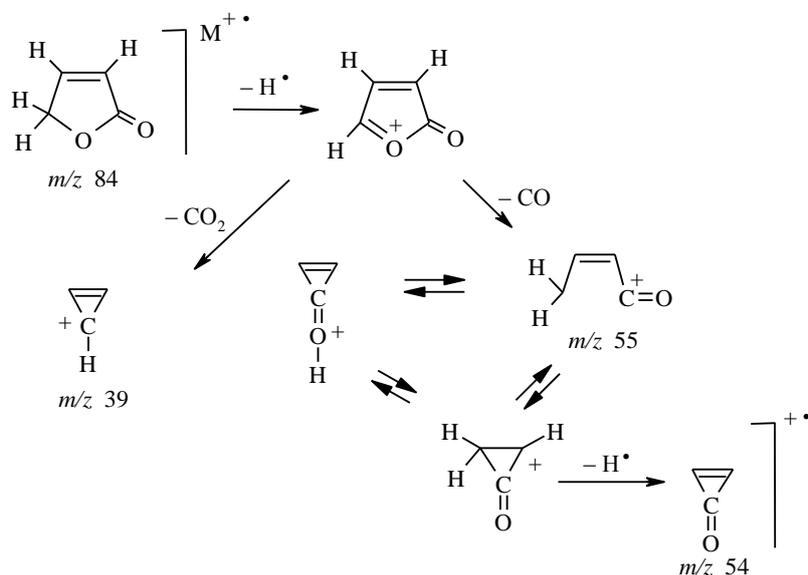
Окисление фурфурола в присутствии молибдата натрия (путь Б) проводили при молярном соотношении 2–H₂O₂–Кт 1:3.5:0.05, температуре 60 °С и использовании 30% H₂O₂. В этих условиях фуранон **1** получался с выходом 30–35%, выход янтарной кислоты снижался до 20%, малеиновая кислота в продуктах отсутствовала. В соизмеримых с янтарной кислотой количествах образовались также винная и яблочная кислоты. Продолжительность процесса составила ~5 ч. Окисление в присутствии дихромата калия (путь В) осуществляли 38% H₂O₂ при молярном соотношении 2–H₂O₂–Кт 1:5.4:0.025 и температуре 60 °С. При этом наряду с целевым продуктом **1** (выход 25–30%) в реакционной смеси содержались также винная, яблочная, янтарная и *цис*- β -формилакриловая кислоты с общим выходом 45–50%. Процесс протекал примерно 12 ч.

При изучении механизма описанных выше превращений с помощью указанных методов было установлено, что образование соединения **1** проходит через однотипные перекисные продукты. Основное различие заключается в том, что при автокатализе образующимися кислотами процесс проходит через оксигидропероксид фурфурола **3** (схема 1, путь А), выделенный из реакционной смеси и изученный ранее [25], а в присутствии соединений Mo(VI) или Cr(VI) – через аддукты предполагаемого строения **4** (схема 1, пути Б и В), обнаруженные хроматографически. Мы допускаем, что озониды **4** в результате перегруппировки типа Байера–Виллигера превращаются аналогично пероксиду **3** в 2-формилоксифуран **5**. Последний гидролизует с образованием смеси 2-гидроксифурана **6** и его таутомеров **1** и **7**, обнаруженных в реакционной смеси методами ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии. Наиболее стабильным из указанных продуктов является фуранон **1**, выделенный в индивидуальном виде [25, 26]. Одновременно, вследствие окислительных и гидролитических превращений соединений **6** и **7**, катализируемых образовавшейся муравьиной кислотой **8**, получают и другие вещества. Кислота **8** является первым кислотным продуктом взаимодействия фурфурола с пероксидом водорода. Ее каталитическая роль в этом процессе доказана кинетически [25].

Фуранон **1**, полученный нами описанными выше способами, представляет собой бесцветную жидкость, растворимую в воде, бензоле, эфире, этаноле, хлороформе и нерастворимую в CCl₄.

УФ спектр фуранона **1**, снятый в диапазоне длин волн 185–300 нм при 20 °С в водном растворе при рН 6.5–7.0, независимо от концентрации имеет максимум поглощения при 207 нм. Характер спектров и значения оптических плотностей растворов лактона **1**, выдержанных во времени, не меняются, что указывает на его устойчивость в данных условиях. Молярный коэффициент экстинкции имеет порядок 10^4 л/моль·см. В интервале концентраций $1\text{--}13 \cdot 10^{-5}$ моль/л соблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации фуранона **1**, аппроксимируемая уравнением вида $y = 0.889x + 0.053$, что позволяет определять его содержание в водных растворах по изменению оптической плотности при длине волны 207 нм.

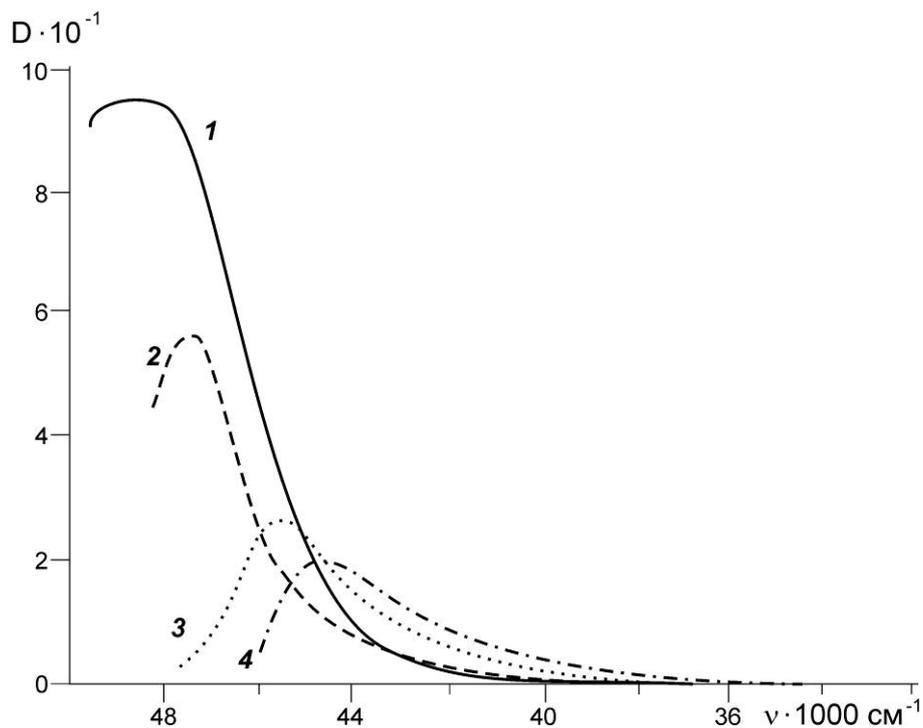
При распаде лактона **1** под действием электронного удара образуется молекулярный ион M^+ 84. В результате отщепления от него атома Н и молекулы СО возникает наиболее интенсивный ион m/z 55, а его распад с выбросом атома Н и молекулы CO_2 приводит к появлению иона с m/z 39:



Наличие в молекуле фуранона **1** нескольких реакционных центров и его уникальная способность растворяться как в воде, так и в большинстве органических растворителей, выдвигает это соединение в ряд перспективных реагентов для органического синтеза.

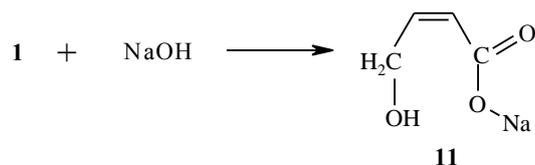
В связи с этим важно было получить данные об устойчивости лактона **1** в водных растворах при различных значениях рН, а также о его некоторых реакциях в водных растворах, которые могут быть использованы для аналитического определения этого лактона.

С помощью описанного выше метода УФ спектрофотометрии изучен гидролиз лактона **1** в разных условиях. Анализ УФ спектров кислых растворов фуранона **1** (рН 2–3, с $2\text{--}14 \cdot 10^{-5}$ моль/л), выдержанных до 30 дней при комнатной температуре, а также после кипячения (30 мин) показал, что они остаются идентичными спектру его нейтрального водного раствора (максимум поглощения при 207 нм). Этот факт свидетельствует о высокой устойчивости лактона **1** в кислых средах. Иная картина наблюдается для его водных растворов при рН > 7 .



УФ спектры фуранона **1** в растворах щелочи с различной концентрацией при заданном значении $[1] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³: 1 – в воде; 2 – в 0.01 н. NaOH; 3 – в 0.1 н. NaOH; 4 – в 0.5 н. NaOH

Анализ УФ спектров растворов лактона **1** (рН 7.8–12, $c (2-8) \cdot 10^{-5}$ моль/л), снятых через разные промежутки времени после их приготовления, показал, что его содержание резко снижается. Даже при рН 7.8 через 1 сут фуранон **1** уже отсутствовал в реакционной среде. Примечательно, что максимум поглощения в УФ спектре щелочного раствора лактона **1** по сравнению со спектром его нейтрального раствора смещается в длинноволновую область, причем этот сдвиг тем больше, чем выше концентрация щелочи (см. рисунок). Приведенные данные свидетельствуют о снижении устойчивости фуранона **1** в средах с рН > 7, что, по-видимому, объясняется образованием из него соли 4-гидрокси-2-бутеновой кислоты (**11**):

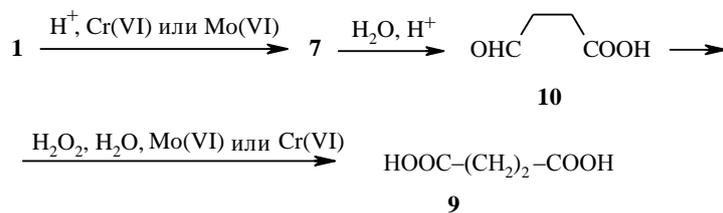


Результаты спектральных исследований стабильности лактона **1** согласуются с данными о его гидролитическом превращении в соль **11** в присутствии щелочи, полученными нами методом обратного титрования [29]. В щелочных растворах, в зависимости от концентрации фуранона **1** и щелочи, оно происходит в течение 30 мин на 30–70%.

Изучена возможность окисления фуранона **1** в условиях реакции перекисного окисления фурфурола **2** в присутствии соединений Mo(VI) и Cr(VI). Эти данные имели самостоятельный интерес, а также позволили судить о превращениях лактона **1** при окислении фурфурола **2**.

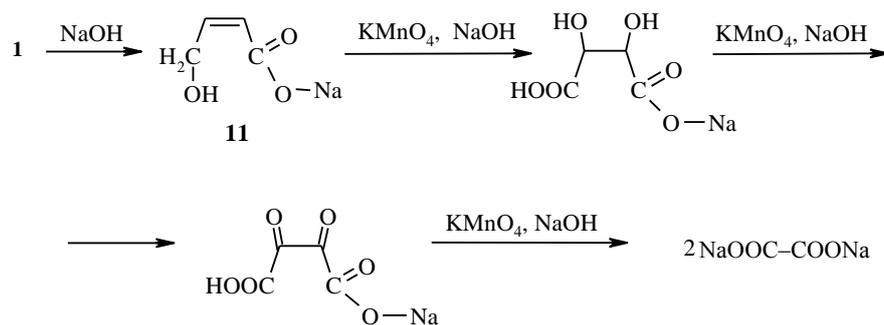
Реакцию фуранона **1** с пероксидом водорода в присутствии соединений Mo(VI) или Cr(VI) проводили при pH 1–2, температуре 60 °С, молярном соотношении реагентов **1**–H₂O₂–Kt–HCOOH 1:3.5:0.05:1. В этих условиях лактон **1** оказался весьма стабильным: за 50 ч степень его превращения достигала не более 50%, что позволяло выделять его в виде целевого продукта при окислении фурфурола пероксидом водорода в аналогичных условиях.

Общим для реакции фуранона **1** с H₂O₂ в присутствии как молибдата натрия, так и дихромата калия является его преимущественное превращение в янтарную кислоту **9** (данные метода ВЭЖХ). В случае использования дихромата калия в небольших количествах образуются также щавелевая, малеиновая и фумаровая кислоты, а при использовании молибдата натрия – яблочная, винная и малоновая кислоты, идентифицированные с помощью ВЭЖХ. Образование кислоты **9** при каталитическом окислении лактона **1**, возможно, обусловлено превращениями:



В этом процессе происходит смещение равновесия в сторону изомерного лактона **7**, гидролизующегося до альдегида янтарной кислоты **10**, который необратимо окисляется в кислоту **9**.

Изучена также реакция окисления фуранона **1** перманганатом калия в водных кислых, нейтральных и щелочных растворах при комнатной температуре. В реакции использовали многократный избыток KMnO₄ и кислоты или щелочи. По данным ГЖХ, лактон **1** оказался устойчивым в кислой и нейтральной средах. В щелочной среде при высоких значениях pH (~12) происходит интенсивный процесс его окисления. Фактический расход KMnO₄, затраченного на реакцию, определяли путем обратного титрования тиосульфатом натрия избытка перманганата калия, не вошедшего в реакцию. Установлено, что на 1 моль фуранона **1** расходуется 12 моль KMnO₄. Этот факт, а также приведенные выше данные по щелочному гидролизу соединения **1** позволили представить его превращения схемой:



В соответствии со схемой, в щелочной среде окислению подвергается не фуранон **1**, а продукт его гидролиза – соль **11**, которая, как было показано выше, легко образуется из лактона **1** в присутствии избытка щелочи. В кислой же среде лактонный цикл устойчив, а окисление перманганатом калия двойной связи не происходит видимо из-за снижения ее электронодонорности вследствие сопряжения с электроноакцепторной сложноэфирной группой.

Нами изучено комплексообразование фуранона **1** с солями уксуснокислой меди и кобальта. В соответствии с правилом Ирвинга для большинства кислород- и азотсодержащих лигандов, независимо от их природы, при образовании комплексов с равнозарядными ионами металлов выполняется следующий ряд термодинамической устойчивости комплексов:



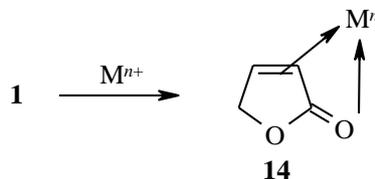
В этом ряду ионы Cu(II) образуют наиболее устойчивые комплексы, обычно окрашенные, что удобно использовать для контроля комплексообразования.

При взаимодействии фуранона **1** и солей меди или кобальта в водно-спиртовых растворах образуются кристаллические продукты коричневого цвета. Участие фуранона **1** в комплексообразовании подтверждено данными ИК спектров полученных продуктов, в которых отмечается смещение полос поглощения его карбонильной группы на $30\text{--}40 \text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область ($1740\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$), характерное для комплексообразования [31].

На основании дериватограммы комплекса лактона **1** с медной солью проведены расчеты, показавшие, что в полученном соединении ион Cu(II) связан с одной молекулой фуранона **1** и внутрисферной водой в соответствии с формулой $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2](\text{CH}_3\text{COO})_2^-$ (**12**). Комплекс фуранона **1** с солью кобальта имеет состав $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)](\text{CH}_3\text{COO})_2$ (**13**).

Строение полученных продуктов согласуется с известными данными о том, что в комплексах органических кислот и сложных эфиров центром локализации координационной связи является атом кислорода карбонильной группы [32]. При этом независимо от жесткости или мягкости кислот, объема и природы радикалов, а также вызываемых ими электронных эффектов в ИК спектрах комплексов всегда наблюдается понижение частоты (по сравнению со свободными лигандами молекул

кислот и эфиров) валентных колебаний карбонильного поглощения, что является убедительным доказательством реализации связи металл–карбонильный кислород. С другой стороны, двойная связь С=С в молекуле фуранона **1** также может принимать участие в комплексообразовании. С учетом приведенных данных для аддукта соединения **1** и иона металла d-семейства можно представить структуру **14** в виде:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Чистоту фуранона **1** определяли методом ГЖХ на хроматографе Хром-5 (стеклянная колонка 2.5 м × 4 мм, 15% ПМФС на хроматоне N-AWD MCS, зернение 0.250–0.315 мм, газ-носитель азот, скорость газа-носителя 30 мл/мин; температура колонки 140 °С, детектора 180 °С, испарителя 240 °С). Объем пробы 0.4 мкл, чувствительность $128 \cdot 10^{-10}$, скорость движения ленты 1.5 см/мин. По данным ГЖХ, массовая доля фуранона **1** составляет 98.78. ИК спектр фуранона **1** записан на приборе Specord IR-75 в области 4000–650 cm^{-1} (тонкий слой, призма из NaCl). ИК спектры комплексов **12** и **13**, а также лактона **1** для сравнения записаны на спектрофотометре UR-20 (в вазелиновом масле), УФ спектры фуранона **1** и реакционных смесей – на спектрофотометре Specord UV-vis. Масс-спектры получены на приборе Hitachi M-80B, с капиллярной кварцевой колонкой INNOWAX (ПЭГ 20 М), 50 м × 0.2 мм. Газ-носитель гелий. Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Varian T-60 (60 МГц).

Количественное определение карбоновых кислот проводили модифицированным методом ВЭЖХ с использованием обращенных фаз и рефрактометрического детектора RIDK-101. Реакционные смеси, содержащие щавелевую, винную, малоновую, яблочную, янтарную кислоты разделяли на жидкостном хроматографе HPP 4001 (Чехословакия) с использованием двух последовательно соединенных стеклянных колонок, заполненных Serapon SC-X C-18 (150 мм × 3.3 мм). Расход подвижной фазы (водный раствор уксусной кислоты) составлял 0.3 cm^3/min . Объем вводимой пробы 10 мкл. Время анализа – 20 мин. Время удерживания кислот в модельной смеси: винной – 8.25, яблочной – 9.45, малоновой – 10.25, янтарной – 14.33 мин.

Получение 2(5H)-фуранона (1) окислением фурфурола пероксидом водорода. А. В условиях автокатализа накапливающимися кислотами. Перемешивают 168 мл (2 моль) фурфурола **2** и 1000 г (4.6 моль) 15% водного раствора пероксида водорода в трехгорлой колбе, погруженной в термостат и снабженной мешалкой и обратным холодильником, при 70 °С до расхода 85–90% соединения **2** (по данным ГЖХ). Затем термостатирование прекращают, реакционная масса закипает при 96–98 °С и кипит 60–80 мин, после чего ее температура начинает самопроизвольно снижаться. Оксидат охлаждают до комнатной температуры и упаривают в вакууме. От концентрата вакуум-фильтрацией отделяют кристаллическую янтарную кислоту (выход неочищенной кислоты 30–33% от массы альдегида **2**). В фильтрате, по данным хроматографии и титриметрии, содержится 35–40% фуранона **1**, 45–50% органических C_1 – C_4 -кислот и 10–15% воды. Продукт **1** экстрагируют из фильтрата хлороформом (5 × 50 мл). Экстракт сушат над Na_2SO_4 , после отгонки хлороформа из остатка перегонкой в вакууме выделяют фуранон **1**. Т. кип. 90–92 °С (12–13 мм рт. ст.), выход 25–30% (от массы фурфурола **2**). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1744, 1782 (группа С=О бутенолидов), 1050–1200 (–С–О–С–). Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), δ , м. д., J (Гц): 4.95 (2H, т, $J = 1.2$, CH_2); 6.15 (1H, д, $J = 6$, 4-H); 7.85 (1H, д, $J = 6$, 5-H).

Б. В присутствии молибдата натрия. Окисление проводят в приборе, подобном описанному в методике А. В колбу помещают 50 мл (0.6 моль) фурфурола **2** и при

перемешивании в 3–5 приемов (в течение 20–30 мин) вносят предварительно приготовленный раствор 7.6 г (0.03 моль) молибдата натрия в 215 мл 30% раствора пероксида водорода (2.1 моль). В течение 1 ч колбу охлаждают водой (температура реакционной среды 60 °С), далее ведут процесс при термостатировании (температура в термостате 60 °С) до полного расхода перекисных соединений (по данным титриметрии и ТСХ). Затем оксидат охлаждают до комнатной температуры и обрабатывают, как описано в методике А. Выход технической янтарной кислоты составляет 20%. Выход фуранона **1** 30–35%.

В. В присутствии дихромата калия. В колбу (см. методику А) помещают 6.96 г (0.072 моль) фурфурола **2** и 6.4 мл воды, далее вносят 0.528 г (0.0018 моль) дихромата калия и при интенсивном перемешивании в течение 30 мин при температуре 20 °С небольшими порциями добавляют 25 мл (0.391 моль) 38% раствора пероксида водорода. Затем температуру реакционной смеси в термостате доводят до 60 °С. Реакцию ведут при этой температуре в течение 8 ч до полного расхода перекисных соединений (по данным титриметрии и ТСХ). Далее оксидат охлаждают до комнатной температуры, упаривают в вакууме, остаток экстрагируют хлороформом. После отгонки хлороформа остаток перегоняют в вакууме и получают фуранон **1**. Выход 27–30%.

Окисление 2(5Н)-фуранона (1) пероксидом водорода в присутствии дихромата калия проводят в приборе, аналогичном описанному в методике А. К смеси 5.1 мл (0.072 моль) фуранона **1**, 6.4 мл воды, 0.647 г (0.0018 моль) дихромата калия и 2.72 мл (0.072 моль) муравьиной кислоты при перемешивании и 20 °С добавляют в течение 30 мин небольшими порциями 25 мл (0.252 моль) 30% водного раствора пероксида водорода. Затем температуру реакционной смеси доводят до 60 °С. Далее реакцию ведут более 48 ч при 60 °С до полного расхода перекисных соединений (по данным титриметрии и ТСХ). Состав продуктов окисления фуранона **1** определяют с помощью ВЭЖХ.

Окисление 2(5Н)-фуранона (1) пероксидом водорода в присутствии молибдата натрия проводят по описанной выше методике, но вместо дихромата калия используют предварительно приготовленный раствор 0.87 г ($3.6 \cdot 10^{-3}$ моль) молибдата натрия в 25.2 мл (0.252 моль) 30% раствора пероксида водорода. В колбу вместе с остальными реагентами помещают 5.1 мл (0.07 моль) фуранона **1**, 2.72 мл (0.072 моль) муравьиной кислоты. Реакцию ведут более 48 ч до полного расхода перекисных соединений. Состав продуктов определяют с помощью ВЭЖХ.

Синтез комплексов 12 и 13. К раствору 1.12 г (0.0056 моль) соли $(\text{MeCOO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки ч.д.а. в 10 мл этанола добавляют 1.89 г (0.0225 моль) фуранона **1** в 10 мл этанола. После кипячения реакционной смеси в течение 1 ч с обратным холодильником выпавший осадок отделяют, промывают на фильтре холодным этанолом и эфиром. Получают 0.27 г (15% от исходного лактона **1**) комплекса **12**. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3600–3200 (широкая диффузная полоса), 1751, 1742, 1710, 1580, 1570, 1370.

Аналогично из фуранона **1** и соли $(\text{MeCOO})_2\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}$ получают комплекс **13**. Выход 82% (от исходного лактона **1**). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3352, 3144, 1744, 1688, 1568, 1496, 1392.

Комплексы **12** и **13** анализируют на содержание металла атомно-адсорбционной спектрофотометрией [33], кристаллизационную воду определяют дериватографически [34]. Дериватограммы комплексов записывают на дериватографе системы Paulik–Paulik–Erdey в интервале температур 20–500 °С в атмосфере воздуха (эталон Al_2O_3 , корундовый тигель).

Устойчивость 2(5Н)-фуранона (1) в кислой среде. Раствор лактона **1** в воде (c $2\text{--}14 \cdot 10^{-5}$ моль/л) выдерживают при pH 2–3 (создается добавлением H_2SO_4) в течение 30 дней при 20–25 °С или кипятят в течение 30 мин, после чего записывают его УФ спектр. Полученные УФ спектры идентичны спектру нейтрального раствора фуранона **1** той же концентрации.

Гидролиз 2(5Н)-фуранона (1) в щелочной среде. Раствор лактона **1** (c $2\text{--}8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в 0.01–1.0 н. NaOH выдерживают 30 мин, 1, 3, 8 и 12 ч, после чего записывают его УФ спектр и сравнивают со спектром раствора NaOH той же концентрации.

Окисление 2(5Н)-фуранона (1) перманганатом калия в сильнощелочной среде. К 0.05 мл ($6.8 \cdot 10^{-4}$ моль) фуранона **1** добавляют 10 мл 5 н. NaOH до pH 12. Через 15 мин добавляют 40 мл (0.04 моль) 1 н. KMnO_4 . Полученный раствор зеленого цвета перемешивают 30 мин и добавляют 20 мл 5 н. H_2SO_4 (при этом раствор становится фиолетовым). После прекращения выделения газа к реакционной смеси добавляют 25 мл (0.05 моль) 2 н. KI для определения непрореагировавшего KMnO_4 . Образующийся иод титруют 5 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до помутнения раствора в результате образования серы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Л. В. Поварова, Р. И. Пономаренко, *ХГС*, 1322 (1999).
2. Y. S. Rao, *Chem. Rev.*, **76**, 625 (1976).
3. V. V. Nemchenko, N. P. Ivanova, *Khim. Sel'sk. Khoz.*, No. 1, 91 (1991); *Chem. Abstr.*, **115**, 44136 (1991).
4. Л. А. Бадовская, В. М. Латашко, В. Н. Парашенко, в кн. *Регуляторы роста и развития растений*, Тез. V Междунар. конф., Москва, 1999, 150.
5. Л. А. Бадовская, В. М. Латашко, Н. Д. Кожина, В. Г. Кульневич, в кн. *Естественные науки в решении экологических проблем народного хозяйства*, Тез. Республ. конф., Пермь, 1991, 369.
6. Л. А. Бадовская, В. М. Латашко, Н. Д. Кожина, *Синтез и применение пестицидов и кормовых добавок в с/х производстве*, Тез. Регион. научно-тех. конф., Волгоград, 1988, 175.
7. M. Lespieau, *C. r. Acad. sci.*, **138**, 1050 (1904).
8. J. W. E. Glattfeld, G. Leavell, G. E. Spieth, D. Hutton, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3164 (1931).
9. Г. Кимура, К. Ямамото, Пат. Япония 26463; *РЖХим*, 16Н100П (1970).
10. Г. Кимура, К. Ямамото, Пат. Япония 26464; *РЖХим*, 18Н74П (1970).
11. Г. Кимура, К. Ямамото, Пат. Япония 26465; *РЖХим*, 18Н73П (1970).
12. К. Ямамото, *Kogyo Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem. Sect.)*, A89-A90, **73**, 1668 (1970); *РЖХим*, 6Ж217 (1971).
13. R. Rambaud, S. Ducher, *Bull. Soc. chim. Fr.*, **3**, 466 (1956).
14. M. Franck-Numann, C. Berger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, **15**, 4067 (1968).
15. G. Bischoff, Swiss Pat. 264598; *Chem. Abstr.*, **45**, 1622 (1951).
16. C. C. Price, J. M. Judge, *Org. Synth., Coll. Vol.*, **5**, 255 (1973).
17. R. Palm, H. Ohse, H. Cherdron, *Angew. Chem.*, **78**, 1093 (1966).
18. N. Clauson-Kaas, N. Elming, *Acta Chem. Scand.*, **6**, 560 (1952).
19. M. P. Cava, C. L. Wilson, C. J. Williams, Jr., *Chem. Ind.*, 17 (1955).
20. Н. М. Цыбина, Т. В. Протопопова, А. П. Сколдинов, А. с. СССР 202173; *Б. И.*, № 19, 125 (1967).
21. R. M. Boden, *Synthesis*, 143 (1978).
22. В. П. Курков, Пат. США 4031114; *РЖХим*, 6Н137П (1978).
23. S. Takano, K. Ogasawara, *Synthesis*, 42 (1974).
24. A. Schmitz, U. Kraatz, F. Korte, *Chem. Ber.*, **108**, 1010 (1975).
25. Л. А. Бадовская, Дис. докт. хим. наук, Краснодар, 1982.
26. Л. А. Бадовская, Г. Ф. Музыченко, С. В. Абрамянц, В. М. Латашко, В. Г. Кульневич, А. с. СССР 470516; *Б. И.*, № 8, 87 (1975).
27. С. Ruzhen, L. Chong, L. Lunzu, *Org. Prep. and Proced. Int.*, **28**, No. 2, 215 (1996).
28. В. Г. Кульневич, Л. А. Бадовская, *Успехи химии*, **44**, 1256 (1975).
29. С. А. Пестунова, Л. А. Бадовская, Н. А. Красюк, в кн. *Химия и технология фурановых соединений*, Межвуз. сб. науч. тр. Краснодар. политех. ин-та, Краснодар, 1995, 101.
30. К. Б. Яцимирский, Е. Е. Крисс, В. Л. Гвяздовская, *Константы устойчивости комплексов металлов с биолгандами*, Наукова думка, Киев, 1979.
31. К. Накамото, *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*, Мир, Москва, 1966, 354.
32. А. Д. Гарновский, А. П. Садименко, О. А. Осипов, Г. В. Цинцадзе, *Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии*, Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону, 1986.
33. В. Прайс, *Аналитическая атомно-абсорбционная спектрофотометрия*, Мир, Москва, 1976.
34. Л. Г. Берг, *Введение в термографию*, Мир, Москва, 1969.

Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар 350072, Россия
e-mail: k-obh@kubstu.ru

Поступило в редакцию 19.07.2001
После доработки 17.05.2002