

П. А. Павлов

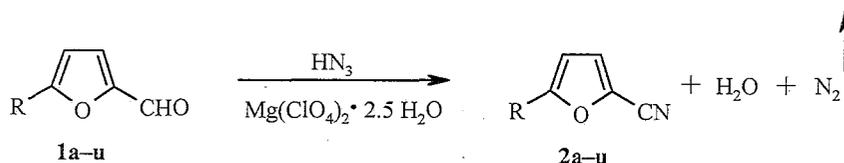
ПРОСТОЙ МЕТОД СИНТЕЗА 5-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ЦИАНОФУРАНОВ

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

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 2а-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 | 64.44 | 3.16 | 14.91 | 147 | H | 1.4797 | 1.0850 | 84 |
| | | 64.52 | 3.25 | 15.05 | | | | | |
| 2b | C ₆ H ₅ NO | 67.36 | 4.58 | 13.00 | 74-76 (33) | Me | 1.4849 | 1.0398 | 91 |
| | | 67.28 | 4.71 | 13.08 | | | | | |
| 2c | C ₁₁ H ₇ NO | 78.17 | 4.07 | — | 73 | Ph | — | — | 90 |
| | | 78.09 | 4.17 | | | | | | |
| 2d | C ₁₃ H ₇ NO | 80.91 | 3.54 | 7.23 | 76 | PhC≡C | — | — | 94 |
| | | 80.82 | 3.65 | 7.25 | | | | | |
| 2e | C ₅ H ₂ BrNO | 35.03 | 1.20 | 8.17 | 78 (14) | Br | 1.5408 | 1.8976 | 88 |
| | | 34.92 | 1.17 | 8.14 | | | | | |
| 2f | C ₅ H ₂ INO | 27.50 | 0.87 | 6.29 | 36-37 | I | — | — | 85 |
| | | 27.42 | 0.92 | 6.40 | | | | | |
| 2g | C ₅ H ₂ N ₂ O ₃ | 43.63 | 1.40 | 20.18 | 65 | NO ₂ | — | — | 96 |
| | | 43.49 | 1.46 | 20.29 | | | | | |
| 2h | C ₆ H ₄ CINO | 51.15 | 2.85 | 9.79 | 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 ¹ H | | | | |
|------------|---|-----------------------------|--|---------------------------|----------------------|---|------------------|--|
| | | ν_{CN} | другие полосы | δ , м. д. | | | КССВ, J, Гц | |
| | | | | H ₍₃₎ (д) | 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 | — |
| 2c | 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 | — |
| 2e | 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, <i>m</i> -H _{Ar}); 8.03 (д, <i>o</i> -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, <i>m</i> -H _{Ar}); 8.80 (д, <i>o</i> -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, <i>m</i> -H _{Ar}); 6.97 (д, <i>o</i> -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 фурфузола, 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