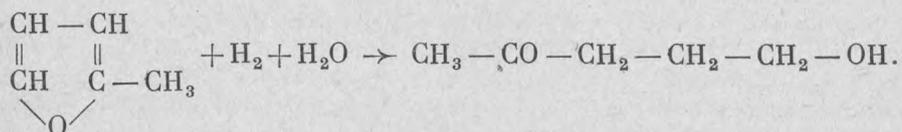


К. С. ТОПЧИЕВ

**О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ γ -АЦЕТОПРОПИЛОВОГО СПИРТА
ПРИ ГИДРИРОВАНИИ—ГИДРАТАЦИИ α -МЕТИЛФУРАНА
И О ПОРЯДКЕ ГИДРИРОВАНИЯ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ
В α -МЕТИЛФУРАНЕ**

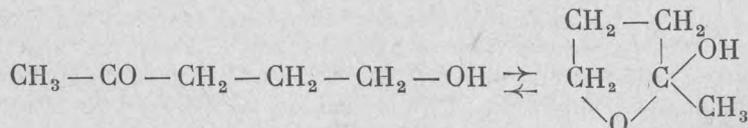
(Представлено академиком А. Е. Фаворским 27 III 1938)

К. С. Топчиев и Л. Н. Павлов показали *, что при гидрировании—гидратации α -метилфурана последний превращается с хорошим выходом в γ -ацетопропиловый спирт:

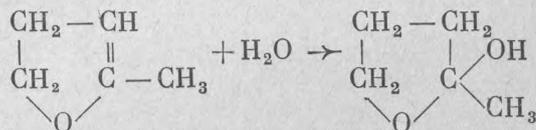


Механизм этого процесса может быть объяснен следующим образом.

Если воспользоваться воззрениями В. Helferich'a⁽¹⁾, изложенными им в исследованиях по вопросу о таутомерии 1,4- и 1,5-оксикетонов и оксиальдегидов, то γ -ацетопропиловый спирт возможно рассматривать как пример цикло-оксо-таутомерии сахарного типа:



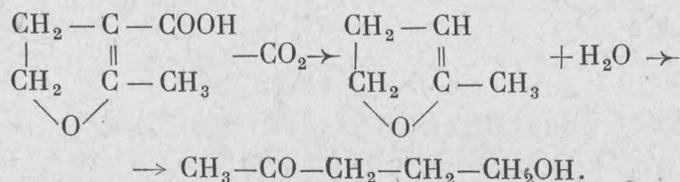
Исследования W. Herold'a⁽²⁾ над спектрами поглощения подобных соединений подтверждают наличие такой таутомерии. Поэтому несомненно, что гидратация метил-дигидрофурана, образующегося в процессе каталитического гидрирования метилфурана в водной среде, происходит путем присоединения элементов воды к ненасыщенной $\alpha\beta$ -углеродной связи с образованием циклоформы ацетопропилового спирта:



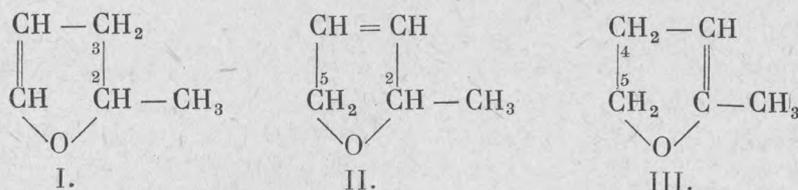
* См. Топчиев К. С. и Павлов Л. Н., Способ получения ацетопропилового спирта из метилфурана, Авторское свид. № 48114, 1937 г.

С другой стороны, самый факт образования в этих условиях ацетопропилового спирта из метилфурана в сопоставлении с работами Marschall и Perkin'a⁽³⁾ об отношении метил-дигидрофурана к воде дает основание сделать важный вывод о порядке гидрирования двойных связей в молекуле α -метилфурана.

Метил-дигидрофуран (4,5) был получен Perkin'ом при декарбоксилировании синтезированной им с помощью ацетоуксусного эфира метил-дигидропентон-карбоновой кислоты. Им же было показано, что образующийся при этом метил-дигидрофуран в присутствии воды переходит в ацетопропиловый спирт:



Таким образом из трех изомерных метил-дигидрофуранов (2,3—2,5 и 4,5), которые могли образоваться в процессе каталитического гидрирования метил-фурана:



первый (2,3) должен был бы дать при гидролизе оксивалериановый альдегид $\text{CH}_3 - \text{CH} \cdot \text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$, второй (2,5), имеющий в части молекулы, подвергающейся гидролизу, группировку тетрагидрометилфурана, вообще не должен реагировать с водой по аналогии с изученным Erenthal'ем⁽⁴⁾ отношением тетрагидрометилфурана к воде и лишь метил-дигидрофуран строения III (4,5) дает ацетопропиловый спирт.

Изложенные данные в дополнение к факту образования ацетопропилового спирта, получающегося с хорошим выходом при гидрировании—гидратации метилфурана, дают основание сделать вывод, что порядок гидрирования двойных связей α -метилфурана в этих условиях таков, что в первую очередь гидрируется двойная связь, свободная от заместителя.

Лаборатория по исследованию
и синтезу растительных и животных
веществ (Ласин).
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
23 III 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Burchard Helferich, Ber. Dtsch. ch. Ges., **52**, 4123 (1919); **55**, 702 (1922); **56**, 759 (1923); **57**, 1911 (1924). ² W. Herold, ZS. f. phys. Ch., **16**, 213 (1932).
³ Marschall and Perkin, Journ. Ch. Soc., **59**, 880; Perkin, Journ. Ch. Soc., **51**, 703. ⁴ Erenthal, Monatsh. f. Ch., **24**, 351.