

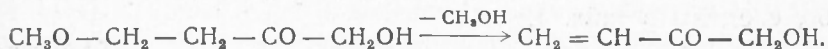
Ю. К. ЮРЬЕВ, И. К. КОРОБИЦЫНА и Л. А. САВИНА

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЕ β -ФУРАНИДОНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 30 VI 1952)

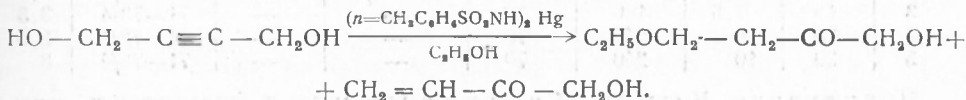
В литературе описан ряд попыток получения β -фуранидона (β -кетофуранидина) одновременной гидратацией и дегидратацией бутин-2-диола-1,4 в водных растворах в присутствии различных катализаторов (HgSO_4 , $\text{HgSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, HgCl_2 и др.), однако во всех случаях реакция сопровождалась глубоким осмолением диола, и нужное соединение получить не удавалось (¹⁻³).

В метиловом спирте (⁴⁻⁵) в присутствии сернокислой ртути (^{4,5}) или окиси ртути и фтористого бора (⁵) бутин-2-диол-1,4 дает 4-метоксибутанол-1-он-2. При отщеплении от него метилового спирта получается оксиметилвинилкетон (⁶), а не β -кетофуранидин:



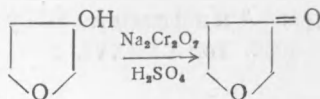
В патенте (⁷) указано, что β -фуранидон получается при гидратации бутин-2-диола-1,4, в метиловом или этиловом спирте в присутствии ртутной соли амида *n*-толуолсульфокислоты (т. кип. 92—94°/15 мм; т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 113—115°).

Мы установили, однако, что и в этом случае образуется оксиметилвинилкетон и 4-этоксидибутанол-1-он-2, т. е. превращение бутин-2-диола-1,4 протекает по тому же направлению, что и в метиловом спирте (³⁻⁵).



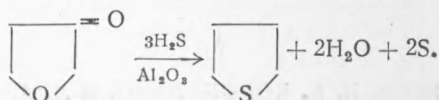
Температура кипения 4-этоксидибутанола-1-она-2 (92—93°/15 мм) совпадает с приведенной в (⁷) для β -фуранидона (92—94°/15 мм) и очень близка к температуре кипения 4-метоксидибутанола-1-она-2 (92—93°/12 мм). Так как в патенте не приведены какие-либо данные, убедительно подтверждающие, что полученное соединение является β -фуранидоном, мы считаем, что за это соединение были ошибочно приняты 4-метоксидибутанол-1-он-2 (образующийся в метиловом спирте) и 4-этоксидибутанол-1-он-2 (образующийся в этиловом спирте), очень близкие по своим константам.

В настоящей работе β -фуранидон был получен окислением β -оксифуранидина бихроматом натрия в серной кислоте при охлаждении:



β -фуранидон впервые достоверно описывается в настоящей работе и структура его доказана нами с несомненностью.

Наличие фуранидинового цикла в полученном β -фуранидоне подтверждается тем, что при проведении кетона над окисью алюминия при 350° в токе сероводорода образуется тиофан:



Таким образом, в условиях каталитического превращения кислородсодержащих гетероциклов в циклы с иными гетероатомами β -фуранидон претерпевает не только замену мостикового кислорода на атом серы, но и восстановление кетонной группы в β -положении цикла до метиленовой группы. В этом заключается существенное отличие β -фуранидона от α -фуранидона (бутиролактона), который в аналогичных условиях гладко давал α -тиофанон (α -кетотиофан) (8).

Экспериментальная часть

1. Гидратация бутин-2-диола-1,4 в этиловом спирте. К раствору бутин-1-диола-1,4 (т. пл. 58°) в этиловом спирте прибавлялась ртутная соль амида *n*-толуолсульфоокислоты (9). Смесь нагревалась с обратным холодильником в течение 72 час. при энергичном перемешивании, после чего осадок отфильтровывался и фильтр подвергался фракционированной перегонке. Результаты, полученные в ряде опытов, сведены в табл. 1.

Таблица 1

Гидратация бутин-2-диола-1,4 в этиловом спирте

№№ опытов	Диол в г	Катализат в г	Спирт в г	Т-ра в °	Продукты реакции			
					оксиметилвинилкетон		4-этоксипутанол-1-он-2	
					т. кип. в °/мм	выход в г	т. кип. в °/мм	выход в г
1	10	5	120	50	48—51/12	2,3	88—93/12	2
2	15	7,5	180	50	37—40/7	3	70—71/5	3,5
3	15	7,5	180	70	—	—	71—73/4	3,5
4	20	10	240	70	—	—	71—72/4	2,5
5	20	10	240	70	—	—	71—72/4	3

Примечание. В опытах 3, 4 и 5 реакционная масса нейтрализовалась этилатом натрия. В опыте 4 выделено 5 г неизмененного диола.

При повторной перегонке фракции с т. кип. $37-40^\circ/7$ мм (опыт № 2) был выделен оксиметилвинилкетон: т. кип. $39-40^\circ/7$ мм; n_D^{20} 1,4562; d_4^{20} 1,1088; MR_D 21,31, для $C_4H_6O_2$ вычислено MR_D 21,70.

Литературные данные: (5) т. кип. $61-62^\circ/18$ мм; n_D^{20} 1,4528; d_4^{20} 1,1113; (6) т. кип. $45^\circ/10$ мм.

При стоянии оксиметилвинилкетон постепенно густеет и через сутки затвердевает в прозрачный полимер.

Фракции с т. кип. $88-93^\circ/12$ мм, $70-71^\circ/5$ мм, $71-73^\circ/4$ мм, $71-72^\circ/4$ мм и $71-72^\circ/4$ мм из опытов 1—5 (14,5 г) соединялись вместе,

и при повторной перегонке их в вакууме был выделен 4-этоксипутанол-1-он-2: т. кип. 70—71°/4 мм; 92—93°/15 мм; n_D^{20} 1,4396; d_4^{20} 1,0412; MR_D 33,34, для $C_6H_{12}O_3$ вычислено MR_D 33,06.

Найдено %: С 54,62, 54,41; Н 9,18, 9,09
 $C_6H_{12}O_3$. Вычислено %: С 54,52; Н 9,15

2,4-динитрофенилгидразон 4-этоксипутанол-1-она-2 после перекристаллизации из спирта плавился при 148—149°.

Найдено %: N 18,28; 18,15
 $C_{12}H_{14}N_4O_6$. Вычислено %: N 18,18;

Определение числа гидроксильных групп по методу А. П. Терентьева (10):

Найдено %: OH 13,02; 13,7
 $C_6H_{11}O_2$ (OH). Вычислено %: OH 12,86

Качественное определение этоксиальной группы дало положительный результат.

4-этоксипутанол-1-он-2 в литературе не описан.

2. Получение β -фуранидона. 36 г (0,4 моля) β -оксифуранидина (т. кип. 52—53°/2 мм); n_D^{20} 1,4480; d_4^{20} 1,0911; MR_D 21,39, для $C_4H_8O_2$ вычислено MR_D 21,61 (11) растворялись в 40 мл эфира в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником. Колба охлаждалась до —10—12°. В течение 3 час. при перемешивании прибавлялся охлажденный до —3—5° раствор 46 г (0,16 моля) бихромата натрия в 60 г серной кислоты и 200 мл воды. Температура реакционной смеси не превышала —8—9°. Затем смесь перемешивалась еще 6 час. при комнатной температуре и оставлялась на ночь. После дополнительного перемешивания (4 часа) эфирный слой отделялся, а водный раствор многократно экстрагировался эфиром. Соединенные эфирные вытяжки встряхивались с поташом и сушились безводным $MgSO_4$.

После отгонки эфира и трехкратной фракционированной перегонки было выделено: а) 6,1 г β -фуранидона, что составляет 17,4% от теоретического, считая на введенный в реакцию β -оксифуранидин, или 31,5%, считая на вошедший в реакцию β -оксифуранидин, и б) 15,5 г неизмененного β -оксифуранидина (43,2% от взятого в реакцию).

Таким путем было получено 14 г β -фуранидона. β -фуранидон—бесцветная жидкость, легко растворимая в воде, спирте и эфире, обладает следующими константами: т. кип. 139,4—139,8°/760 мм; n_D^{20} 1,4384; d_4^{20} 1,1124; MR_D 20,21, для $C_4H_8O_2$ вычислено MR_D 20,12.

Найдено %: С 55,74; 55,80; Н 6,86; 6,83
 $C_4H_8O_2$. Вычислено %: С 55,81; Н 7,02

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона (после перекристаллизации из спирта) 155°.

Найдено %: N 21,17; 20,94
 $C_{10}H_{10}N_4O_4$. Вычислено %: N 20,95

Проба смешанного плавления 2,4-динитрофенилгидразонов β -фуранидона и 4-этоксипутанола-1-она-2 давала значительную депрессию температуры плавления и плавилась при 128°.

Т. пл. семикарбазона (после перекристаллизации из спирта) 164—165°.

Найдено %: N 28,96; 29,18
 $C_5H_9O_2N_3$. Вычислено %: N 29,35

Для дополнительной очистки β -фуранидона был получен его семикарбазон, который затем разлагался 10% соляной кислотой. Из 3 г семикарбазона β -фуранидона было получено 0,6 г β -фуранидона. Константы этого препарата точно совпадали с приведенными выше константами β -фуранидона, выделенного и очищенного лишь повторной перегонкой.

3. Превращение β -фуранидона в тиофан. 5,5 г β -фуранидона проводилась над Al_2O_3 при 350° со скоростью 5—6 капель в минуту в токе сероводорода. На конце реакционной трубки и в приемнике оказалось значительное количество серы. Катализат экстрагировался эфиром. После отгонки эфира от высушенной безводным $MgSO_4$ эфирной вытяжки катализата и двукратной фракционированной перегонки было выделено 0,6 г фракции, по температуре кипения отвечающей тиофану: т. кип. $117-121^\circ$, n_D^{20} 1,4765. Т. пл. соединения с $HgCl_2$ $125-125,5^\circ$. Проба смешанного плавления с соединением, полученным из чистого тиофана, депрессии не обнаружила и плавилась при $124,5-125,5^\circ$.

Литературные данные для тиофана: (¹²) т. кип. $118-119^\circ$; n_D^{18} 1,4871; т. пл. соединения с $HgCl_2$ $124,5-125,5^\circ$; (¹³) т. кип. $119,8-120^\circ$; n_D^{20} 1,5052; т. пл. соединения с $HgCl_2$ $124,5-125,5^\circ$.

Лаборатория органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Dupont, Ann. Chim., (8), 30, 485 (1913). ² N. Lozach, Bull. Soc. Chim., 11, 514 (1944). ³ A. Johnson, J. Chem. Soc., 1946, 1009. ⁴ Ю. К. Юрьев, И. К. Корибицына, Е. К. Бриге, ДАН, 62, 645 (1948). ⁵ И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, 287 (1949). ⁶ J. Reppe, Acetylene Chemistry, N. Y., 1949. ⁷ Ам. пат. 2 468 881, Chem. Abstr., 43, 5424 (1949). ⁸ Ю. К. Юрьев, Е. Г. Вендельштейн, Л. А. Зиновьева, ЖОХ, 22, 509 (1952). ⁹ M. Goldberg, R. Aaschlacher, Hardegger, Helv., 26, 180 (1943). ¹⁰ А. П. Терентьев, К. А. Щербакова, ЖОХ, 16, 855 (1946). ¹¹ V. Charles, C. Price, I. Krischnamurti, J. Am. Soc., 72, 535 (1950). ¹² Е. Гришкевич-Трохимовский, ЖРХО, 48, 938 (1916). ¹³ Ю. К. Юрьев, А. Е. Борисов, ЖОХ, 7, 138 (1937); Ю. К. Юрьев, М. Д. Прокина, ЖОХ, 7, 1868 (1937); Ю. К. Юрьев, В. А. Тронова, ЖОХ, 10, 31 (1940).