


А. А. ПОНОМАРЕВ, З. В. ТИЛЬ, И. МАРКУШИНА и К. САПУНАР

## СТУПЕНЧАТОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРИЛИДЕНКЕТОНОВ

### НОВЫЕ ГОМОЛОГИ 1,6-ДИОКСАСПИРО(4,4)НОНАНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 24 VIII 1953)

В изучении каталитического гидрирования фурановых соединений за последние годы достигнуты значительные успехи (<sup>1, 2</sup>); большой вклад в развитие этой новой области органического синтеза принадлежит советским химикам (Н. Д. Зелинский, Ю. К. Юрьев, Н. И. Шуйкин и др.). Многие образующиеся при гидрировании даже простейших фурановых соединений тетрагидрофурановые и алифатические вещества нашли практическое применение и сами по себе и как полупродукты. Весьма перспективными в качестве исходного материала для подобных синтезов являются

фурфурилиденкетоны типа  — CH = CR — CO — R', представляющие собой доступные производные фурфура.

Большинство известных из литературы работ по гидрированию непредельных фурановых кетонов связано с использованием катализаторов платиновой группы (<sup>3-6</sup>); меднохромовый (CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) и никелевые катализаторы применялись относительно мало (<sup>7-12</sup>). Однако уже эти работы показали, что с помощью CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и никеля на кизельгуре (NiK) возможно двустадийное гидрирование фурановых альдегидов и кетонов, поскольку в присутствии CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в известных температурных пределах фурановый цикл не затрагивается.

В предыдущем сообщении (<sup>13</sup>) одним из нас был описан синтез соответствующих фурановых и тетрагидрофурановых спиртов, 2-метил-1,6-диоксаспиро(4,4)нонана и 2,7-диметил-1,6-диоксаспиро(4,4)нонана в результате двухстадийного гидрирования (с использованием CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и NiK) 3-(2'-метил-5'-фурил)пропен-2-аля и 4-(2'-метил-5'-фурил)бутен-3-он-2. Там же был рассмотрен вопрос о структуре спирапов подобного типа и механизме их образования из фурфурилиденкетонов и γ-фурилалканолов. Ранее возникновение подобных спирапов было констатировано различными авторами только при гидрировании фурилакролеина, фурфурилиденацетона, дифурфурилиденацетона и соответствующих им фурановых спиртов (<sup>7-9, 11, 14</sup>).

В настоящей статье сообщаются результаты, полученные при двухстадийном гидрировании ряда фурфурилиденкетонов, синтезированных с выходом 60—86%, при конденсации фурфура и соответствующих кетонов, а именно: фурфурилиденметилэтилкетона (I), т. кип. 119—120° при 12 мм,  $n_D^{20}$  1,5808; фурфурилиденметилпропилкетона (II), т. кип. 135—136° при 15 мм,  $n_D^{20}$  1,5592; фурфурилиденметилбутилкетона (III), т. кип. 136—138° при 11 мм, т. пл. 41,5—42°; фурфурилиденметиламилкетона (IV), т. кип. 146—147° при 8 мм, т. пл. 43—44°; фурфурилиденметил-изогексилкетона (V), т. кип. 155,5—156° при 7 мм,  $n_D^{20}$  1,5370; фурфурилиденацетофенона (VI), т. кип. 187° при 11 мм; фурфурилиденпро-

Таблица 1

## Физические константы продуктов гидрирования фурфурилиденкетонов

	Продукт гидрирования *	Т. кип. в° и давл. в мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MIR <sub>D</sub>		Найд. число активн. Н	Найд., %		Выч., %		Исходн. вещество	Катализатор
					найд.	выч.		С	Н	С	Н		
IX	1-( $\alpha$ -ф) пентанол-3 . . . . .	120—123/45	1,4759	1,006	43,22	43,79	1	70,37	8,91	70,1	9,15	I	CuCr <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
X	1-( $\alpha$ -ф) гексанол-3 . . . . .	134—135/45	1,4720	0,9881	47,92	48,41	1	71,33	9,42	71,39	9,59	II	
XI	1-( $\alpha$ -ф) гептанол-3 . . . . .	123—123,5/6	1,4718	0,9706	52,56	53,03	1	72,51	10,15	72,43	9,88	III	
XII	1-( $\alpha$ -ф) октанол-3 . . . . .	126—130,5/6	1,4710	0,9560	56,79	57,65	1	73,25	10,27	73,42	10,26	IV	
XIII	1-( $\alpha$ -ф) 7 метил-октанол 3 . . . . .	139—141/7	1,4685	0,9499	61,66	62,27	1	74,32	10,73	74,24	10,54	V	
XIV	1-( $\alpha$ -ф)-3-фенилпропанол-3 ** . . . . .	154—156/7	1,5482	0,9998	58,16	58,66	1	77,08	7,15	77,20	6,98	VI	
XV	1-( $\alpha$ -ф)-2-метил 3-фенилпропанол-3 . . . . .	159—160/6	1,5423	1,0813	62,98	63,29	1	77,88	7,56	77,75	7,46	VII	
XVI	1-( $\alpha$ -ф)-5-фенилпентанол-3 . . . . .	153—155/2,5	1,5348	1,0494	68,6	67,9	1	77,98	7,72	78,26	7,83	VIII	
XVII	1-( $\alpha$ -тгф) пентанол-3 . . . . .	132—134/45	1,4721	0,9717	44,77	44,73	1	68,38	11,41	68,33	11,47	IX	NiK
XVIII	1-( $\alpha$ -тгф) гексанол-3 . . . . .	151—154/45	1,4595	0,9643	48,89	49,34	1	69,36	12,01	69,71	11,71	X	
XIX	1-( $\alpha$ -тгф) гептанол 3 . . . . .	125/3	1,4582	0,9457	53,77	53,91	1	70,59	11,70	70,86	11,81	XI	
XX	1-( $\alpha$ -тгф) октанол-3 . . . . .	181—182,5/45	1,4580	0,9357	53,23	53,58	1	72,07	12,15	71,95	12,07	XII	
XXI	1-( $\alpha$ -тгф)-7-метилоктанол-3 . . . . .	187—188/43	1,4582	0,9291	62,97	63,20	1	73,03	12,41	72,83	12,23	XIII	
XXII	1-( $\alpha$ -тгф)-3-фенилпропанол 3 *** . . . . .	176—177/8	1,5294	1,0699	59,5	59,6	1	75,52	8,81	75,69	8,80	XIV	
XXIII	1-( $\alpha$ -тгф) 2-метил 3-фенилпропанол-3 . . . . .	158—160/4	1,5260	1,0566	64,0	64,22	1	76,45	8,80	76,32	9,1E	XV	
XXIV	1-( $\alpha$ -тгф)-5-фенилпентанол-3 . . . . .	165—170/2,5	1,5192	1,033	68,30	68,83	1	77,17	9,60	76,92	9,4C	XVI	
XXV	1-( $\alpha$ -тгф)-3-фенилпропан-3 *** . . . . .	124—126/3	1,5140	0,9929	57,69	58,07	0	81,80	9,39	82,05	9,54	VI	Ni Редек
XXVI	1-( $\alpha$ -тгф)-2-метил-3-фенилпропан . . . . .	131—132/3	1,5050	0,9708	62,42	62,7	0	81,6	9,46	82,2	9,8C	VII	

\* ф — фурфил, тгф — тетрагидрофурфил.

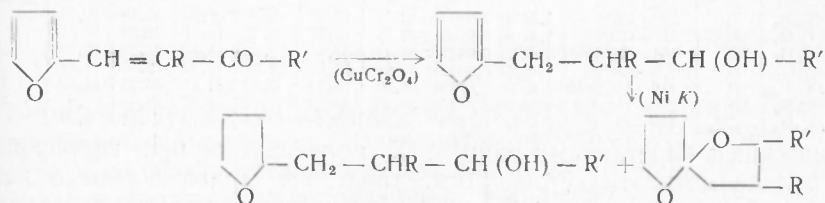
\*\* Получен ранее восстановлением фурфурилидена-эгофенона Na в спирте (19).

\*\*\* Получен ранее (1) при гидрировании фурфурилидена-эгофенона над NiK,

пиофенона (VII), т. кип. 167° при 3 мм, т. пл. 59°; фурфурилиденбензил-иденацетона (VIII), т. пл. 54—55°.

Впервые синтезирован кетон V, остальные кетоны уже упоминались в литературе (15-17, 19).

При гидрировании указанных кетонов в растворе абсолютного спирта или диоксана (VI, VII) в присутствии  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  при температуре 120° и начальном давлении водорода 90—150 атм были получены соответствующие фурановые спирты (IX—XVI) с выходом 60—78%; последние в тех же условиях с  $\text{NiK}$  превращаются с выходом до 75% в тетрагидрофурановые спирты (XVII—XXIV). Во всех случаях (кроме VIII) оказалось возможным выделить с выходом от 3,5 до 13% побочно образующиеся в последней стадии реакции соответствующие гомологи 1,6-диоксаспиро (4,4)нонана (XXVII—XXXIII), что поясняется следующей схемой:



где R = алкил или H, R' = алкил или арил.

Гидрирование осуществлялось в стальных вращающихся автоклавах емкостью 0,5 и 0,15 л; заданная температура печи поддерживалась при помощи электронных терморегуляторов, использовались катализаторы:  $\text{NiK}$  и меднохромовый, приготовленный обычным методом (18).

В табл. 1 и 2 приводятся сведения о важнейших физических константах всех полученных нами указанным путем продуктов. Для сопоставления в табл. 2 включены также литературные данные о 1,6-диоксаспиро (4,4)нонана и его 2-метилгомологе.

Рассмотрение этих данных позволяет установить закономерное изменение свойств веществ в соответствующих гомологических рядах. Некоторая депрессия  $MR_D$ , как видно, характерна для фурановых спиртов, что, впрочем, отмечалось и ранее (19). Гомологи 1,6-диоксаспирононана в оптическом отношении нормальны. Фурановые и тетрагидрофурановые вторичные спирты — жидкости со слабым запахом; спираны — жидкости более подвижные, чем спирты, со специфическим терпеным запахом, не обнаруживают присутствия гидроксильных групп, образуют серебряное зеркало с аммиачным раствором окиси серебра.

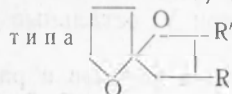
При гидрировании VI и VII в диоксане как растворителе с никелем Реня (т. гидр. 135—140°) имеет место одновременно с гидрированием фуранового цикла элиминирование карбонильного кислорода. Выход XXV — 70%, XXVI — 42%. Повидимому, подобное направление процесса гидрирования характерно для кетонов типа фурфурилиденацетофенона; образование из последнего 1-тетрагидрофурил-3-фенилпропана было уже описано ранее (11), но при других условиях гидрирования ( $\text{NiK}$ ), причем выход составлял 31% и продукт получался в смеси с соответствующим тетрагидрофурановым спиртом.

Принятая нами линейная структура фурановых спиртов IX, X и XI, а следовательно, и соответствующее строение их дериватов основывается на следующих опытных данных. Исходя из  $\beta$ -( $\alpha$ -фурил)пропионового

альдегида (11) и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ , был синтезирован спирт  $\text{Фуран-2-ил}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

$\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-2\text{CH}_3$ , нормальное строение которого бесспорно. Этот спирт обладал следующими физическими свойствами: т. кип. 122—124° при 45 мм,  $n_D^{20}$  1,4760,  $d_4^{20}$  1,007,  $MR_D$  43, 19, что полностью согласуется

Физические константы гомологов 1,6-диоксаспиро (4,4) нонана



	Заместители		Т. кип. в° и давл. мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR_D$		Найд. %		Выч. %		Получен при гидриров.
	R'	R				найд.	выч.	C	H	C	H	
—	H	H	81—82/60	1,4465 (25°)	1,0314 (25°)	33,12	33,41	—	—	—	—	Фурилacro- лейна (12)
—	CH <sub>3</sub>	H	162—164	1,4423	0,9920	37,99	33,03	—	—	—	—	Метилфу- рилacro- лейна (12)
XXVII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	180—182,5	1,4474	0,9303	42,53	42,65	68,97	9,95	69,19	10,33	IX
XXVIII	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	111—113/45	1,4400	0,9001	47,22	47,27	70,45	10,11	70,59	10,59	X
XXIX	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	103—133/45	1,4431	0,9511	51,36	51,83	71,50	11,13	71,64	10,88	XI
XXX	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	107,5—109,20	1,4495	0,9410	55,58	55,60	72,31	11,33	72,58	11,18	XII
XXXI	i-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	112—114,5/10	1,4500	0,9339	61,09	61,12	73,39	11,55	73,53	11,39	XIII
XXXII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	143—114/7,5	1,5212	1,0334	57,44	57,52	76,80	8,07	76,47	7,9	XIV
XXXIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	123—130/4	1,5173	1,0504	62,88	62,143	77,04	8,73	77,03	8,31	XV

с физическими константами спирта IX, полученного при гидрировании фурфурилиденметилэтилкетона (см. табл. 1). Приготовленные исходя из обоих образцов спирта 3,5-динитробензоаты оказались кристаллическими веществами (таблички из спирта) с одинаковой т. пл. 83,5—84°. Смешанная проба не обнаруживает депрессии температуры плавления (83,5—84°), что свидетельствует об их идентичности.

Найдено %: N 8,34; 8,16  
C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено %: N 8,04

Спирт, синтезированный подобным же образом из фурилпропионового альдегида и C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgBr, кипел при 121—122° при 6 мм,  $n_D^{20}$  1,4720,  $d_4^{20}$  0,9704,  $MR_D$  52,59, что соответствует константам XI.

Кроме того, была осуществлена иодоформная реакция с тетрагидрофурановыми спиртами XVII, XVIII и XIX, давшая отрицательный результат, между тем как при аналогичной пробе с 1-( $\alpha$ -тетрагидрофурил)бутанолом-3, содержащим группировку —CH(OH)—CH<sub>3</sub>, было констатировано образование обильного осадка иодоформа.

Следовательно, фурфуrol, подобно бензальдегиду (21—23), в щелочной среде конденсируется с метилэтилкетонам и его алкилгомологами по метильной группе, и высказанные Казиваги (15) соображения о строении фурфурилиденметилэтилкетона нуждаются в критическом пересмотре.

Поступило  
4 VIII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> V. Wojcik, Ind. Eng. Chem., 40, 210, (1948). <sup>2</sup> A. A. Пономарев, В. В. Зеленкова, Усп. хим., 20, 589 (1951). <sup>3</sup> W. Kaufmann, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 45, 3029 (1923). <sup>4</sup> G. Bargellini, F. Martegiani, Chem. Zbl., 1, 295 (1913). <sup>5</sup> K. Alder, C. Schmidt, Chem. Abstr., 37, 4702 (1943). <sup>6</sup> H. Thoms, K. Soltner, Chem. Zbl., 1, 2730 (1930). <sup>7</sup> K. Alexander, L. Hafner, J. Am. Chem. Soc., 72, 5506 (1950). <sup>8</sup> K. Alexander, G. Smith, ibid., 71, 735 (1949). <sup>9</sup> A. Hinz, G. Meyer, G. Schucking, Ber., 76, 676 (1943). <sup>10</sup> H. Weinhaus, H. Leonhardt, Chem. Zbl., 1, 224 (1930). <sup>11</sup> H. Burdick, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 56, 438 (1934). <sup>12</sup> A. Kleen, ibid., 63, 3539 (1941). <sup>13</sup> A. A. Пономарев, В. П. Афанасьев, Н. И. Курочкин, ДАН, 87, 983 (1952). <sup>14</sup> K. Alexander, L. Hafner, L. Schniepp, J. Am. Chem. Soc., 73, 2725 (1951). <sup>15</sup> I. Kasiwagi, Bull. Chem. Soc. Jap., 1, 90 (1926); 2, 310 (1927). <sup>16</sup> F. Brensch, E. Ulusoy, Chem. Abstr., 42, 5850f (1948). <sup>17</sup> L. Claisen, A. Ponder, Chem. Ann., 223, 147 (1884). <sup>18</sup> R. Connor, K. Folkers, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 54, 1138 (1932). <sup>19</sup> C. Hughes, J. Jonson, ibid., 53, 739 (1931). <sup>20</sup> F. W. Semmler, E. Ascher, Ber., 42, 2355 (1909). <sup>21</sup> C. Harries, G. Muller, Ber., 35, 466 (1902). <sup>22</sup> C. Harries, P. Bromberger, Ber., 35, 3089 (1902). <sup>23</sup> K. Auwers, H. Voss, Ber., 42, 4420 (1909).