

УДК 547.72 : 60.94.1

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ И ГИДРОГЕНОЛИЗ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

И. Ф. Бельский и Н. И. Шуйкин

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	707
1. Гидрирование α -алкил- и α -алкенилфуранов	708
2. Гидрирование фурановых соединений, содержащих в боковой цепи карбонильную группу	718
3. Гидрирование фурановых соединений, содержащих в боковой цепи олефиновую связь и карбонильную группу	724
4. Гидрирование фурановых соединений, содержащих в боковой цепи гидроксильную и амино-группу	730

ВВЕДЕНИЕ

В 1897 г. Сабатье открыл реакцию каталитического гидрирования органических соединений. В дальнейшем были исследованы самые различные классы органических соединений и найдены катализаторы, обладающие необходимой активностью, устойчивостью и специфичностью.

Гидрирование фурановых соединений по методу Сабатье на никелевом катализаторе^{1, 2} не дало удовлетворительных результатов, поэтому в дальнейших исследованиях для фурановых соединений применяли почти исключительно метод жидкофазного гидрирования. Платина по Адамсу, никель Ренея, хромит меди и некоторые другие катализаторы нашли широкое применение для гидрирования фурановых соединений в жидкой фазе. Скоро, однако, было найдено, что возможно осуществить гладкое гидрирование фуранового ядра в тетрагидрофурановую и в паровую фазу, если применить для этого специальные катализаторы, такие как осмий на асбесте (Зелинский, Шуйкин), палладий и скелетный Ni—Al (Шуйкин и сотрудники). Гидрирование фурановых соединений имеет и практическое значение, связанное главным образом с возможностью раскрытия цикла и перехода от соединений фуранового ряда к соединениям других классов. Таким образом, из α -замещенных гомологов фурана оказалось возможным получать алифатические кетоны и спирты. Границы применимости этого способа получения кетонов и спиртов значительно расширились после того, как была открыта реакция «сопряженного» гидрогенолиза фуранового кольца.

На основе фурфуrola можно весьма просто осуществить синтез фурилакролеинов и фурфурилиденкетонов, с одной стороны, и 2-алкил-5-ацилфуранов,— с другой. Обе эти группы фурановых соединений являются ценными исходными веществами для каталитического синтеза алифатических, гетероциклических и карбоциклических соединений. 2-Алкил-5-ацилфураны гидрированием в паровой фазе могут быть непосредственно превращены в 1,5-дикетоны и гомологи тетрагидропирана, циклогексанона и фенола. Фурилакролеины и фурфурилиденкетоны в результате реакций гидрирования и восстановительного амини-

рования превращаются в фурановые спирты и фурановые амины, у которых функциональные группы находятся в положении 3 по отношению к фурановому ядру. Фурановые спирты и амины такого строения при катализитическом гидрировании в паровой фазе образуют ди- и тризамещенные гомологи тетрагидрофурана и пирролидина — продукты внутримолекулярной циклизации промежуточно образующихся 1,4-алкандиолов и 1,4-аминоспиртов. Все это показывает, что проблема катализитического гидрирования фурановых соединений приобретает новое значение, — развития практически пригодных новых методов синтеза органических соединений алифатического, гетероциклического и карбоциклического рядов. В некоторых случаях эти методы не только дополняют старые пути органического синтеза, но и практически более осуществимы по причине их простоты и доступности исходных фурановых соединений. Успешная разработка усовершенствованных промышленных методов получения фурфурола из пентозансодержащего сырья обеспечивает главные условия развития органического синтеза на основе фурановых соединений.

1. Гидрирование α -алкил- и α -алкенилфуранов

Первое исследование по катализитическому гидрированию фуранового цикла было выполнено Падоа и Понти в 1906 г.¹. В 1908 г. Бургиньон² исследовал гидрирование фурана по методу Сабатье. При пропускании фурана над никелевым катализатором при 170° образовалась смесь тетрагидрофурана (12%), бутанола-1 (8%) и низших углеводородов, которые не были исследованы. При этом 34% фурана осталось без изменения.

В 1923 г. Кауфман и Адамс³ применили платиновый катализатор для гидрирования в жидкой фазе ряда функциональных производных фурана (фурфурол, фуриловый спирт и др.) и нашли, что в этих условиях процесс протекает без побочных реакций и может быть направлен в сторону получения частично или полностью гидрированных продуктов.

Затем было найдено, что гидрирование фуранового кольца в присутствии никеля Ренея протекает вполне удовлетворительно при невысоких температурах⁴; так, из фурана при 50° получен тетрагидрофуран с 80%-ным выходом⁵.

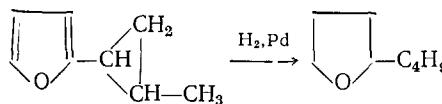
Адкинс и Коннор⁶, а затем Лазье⁷ применили хромитные катализаторы (главным образом хромит меди) для гидрирования в жидкой фазе фурана и некоторых его производных и нашли, что при этом получаются или производные тетрагидрофурана, или продукты гидрогенолиза фуранового цикла.

Зелинский и Шуйкин⁸ исследовали гидрирование сильвана в проточной системе при 80—82° в присутствии осмия на асбесте. В результате реакции был получен тетрагидросильван с количественным выходом. Гладкое гидрирование фурана в тетрагидрофуран было осуществлено в присутствии того же осмиеового катализатора при 65—70°⁹.

Превосходным катализатором гидрирования фуранового цикла оказалась окись палладия в смеси с палладиевой чернью. Стэрр и Хиксон¹⁰ прогидрировали фуран в тетрагидрофуран с количественным выходом при давлении ~7 атм.

Палладий как катализатор гидрирования фуранового кольца был подвергнут подробному изучению в работах Шуйкина с сотрудниками^{11, 12}. Фуран и егоmono- и диалкилпроизводные (α -метил-, α -этил-, α -пропилфураны, 2,5-диметилфуран, 2-метил-5-этилфуран) гидрирова-

лись в проточной системе на палладиевом катализаторе при 150° и обыкновенном давлении. В результате реакции были получены только соответствующие моно- и диалкилтетрагидрофураны. Интересные результаты были получены Шуйкиным и Дайбером¹³ при гидрировании 2-фурилциклогептана и 1-метил-2-фурилциклогептана по проточному методу при обыкновенном давлении в присутствии палладия на асбесте. При 140° из 2-фурилциклогептана был получен α -пропилтетрагидрофуран, а из 1-метил-2-фурилциклогептана при 150° α -бутилтетрагидрофуран:



Таким образом, кольцо циклопропана в условиях, когда проходило гладкое гидрирование двойных связей в фурановом цикле, подвергалось расщеплению с чрезвычайной легкостью.

В работе Шуйкина, Абрамова и Инихова¹⁴ исследовано гидрирование 2-бензилфурана на платиновом и палладиевом катализаторах. При гидрировании 2-бензилфурана в жидкой фазе при комнатной температуре в присутствии платины на угле или платиновой черни были получены 2-бензилтетрагидрофуран (основной продукт реакции) и 1-фенилпентанол-2. Гидрирование 2-бензилфурана по проточному методу при 230° в присутствии платины и палладия на асбесте приводило к полному раскрытию фуранового цикла с образованием 1-фенилпентанола-2 и небольшого количества *n*-амилбензола.

Палладиевый катализатор широко применяли Юрьев с сотрудниками^{15, 16, 17} для гидрирования различных фурановых соединений. Смеси α -алкил- и α -алкенилфуранов, метиловый эфир пирослизевой кислоты и 2,4-диметилфуран гидрировались в проточной системе при 150—160° в присутствии палладия на асбесте. Соответствующие производные тетрагидрофурана получались с выходами не менее 70%.

Никелевые катализаторы, приготовленные различными способами, показали высокую активность в проведении реакции гидрирования фуранового кольца. Особенно широкое применение нашли скелетные никелевые катализаторы, приближающиеся по своим свойствам к палладию и осмию. Шуйкин и Бунина¹⁸ показали, что скелетный никелевый катализатор, приготовленный неполным выщелачиванием алюминия из сплава Ni—Al, может с успехом заменить осмисевый и палладиевый катализаторы при гидрировании фуранового цикла. В присутствии этого катализатора фуран и сильван гидрировались в тетрагидрофуран и тетрагидросильван при температурах соответственно 100—140 и 120° с высокими выходами. Авторы заметили, что повышение температуры реакции до 170° вызывает глубокий распад фурана с образованием летучих продуктов. Бюрннетт¹⁹ для гидрирования сильвана по проточному методу также применил скелетный никелевый катализатор, из которого удалось только 6—8% алюминия. Главным продуктом гидрирования сильвана при 200° был тетрагидросильван (выход 50%); в заметных количествах получались продукты расщепления цикла: пентанон-2 и пентанол-2. Поль²⁰ изучил гидрирование смесей α -фурилпропена и α -фурилпропана, α -фурилбутена и α -фурилбутана, α -фурилпентена и α -бензилфурана в присутствии никеля Ренея. Гидрирование проводили в жидкой фазе при 110—118° и давлении водорода 65—85 атм. Выход соответствующих тетрагидрофуранов колебался от 68% для α -бутилтетрагидрофурана до 91% для α -бензилтетрагидрофурана.

Юрьев, Миначев и Самурская²¹ гидрировали фуран в автоклаве при начальном давлении 60 *атм* и 123—160° на никеле, отложенном на окиси алюминия. Тетрагидрофуран был получен с выходом 86%. В присутствии никеля на кизельгуре, примененного Катсуну²² для гидрирования фурана в жидкой фазе при высоком давлении водорода, тетрагидрофуран получался с выходом 95%.

Больс²³ гидрировал фуран, сильван и диметилфуран на катализаторах, содержащих Ni, Cu или Mo. При 190—200° и 60—80 *атм* соответствующие тетрагидрофураны получались с выходом 90—95%.

Целью всех перечисленных исследований было отыскать такие катализаторы и такие условия проведения реакции, при которых в наибольшей степени происходило бы гидрирование фурановых соединений в их тетрагидропроизводные. Однако фурановый цикл, кроме гидрирования в тетрагидрофурановый, способен подвергаться расщеплению по С—О- и С—С-связям. Преимущественное или исключительное протекание одной из этих реакций зависит от различных условий, главным образом от температуры и природы катализаторов. Повышение температуры благоприятствует расщеплению цикла. Применение различных катализаторов при гидрировании фуранового цикла еще в большей степени, чем температура, дает возможность осуществить избирательное гидрирование фуранового кольца. Необходимо заметить, что сравнение свойств катализаторов возможно при сохранении одинаковыми других условий реакции, так как установлено, что один и тот же катализатор может проводить реакцию гидрирования фуранового кольца в различных направлениях в зависимости от того, проводится ли реакция в жидкой или газовой фазе. Например, в жидкой фазе на платиновом катализаторе Адамса различные производные фурана гладко гидрируются в соответствующие тетрагидрофураны. Точно так же и палладий обнаруживает превосходные каталитические свойства в отношении гидрирования фуранового цикла в жидкой фазе¹⁰. Однако оба эти катализатора резко различаются по их отношению к реакциям гидрирования и гидрогенолиза фуранового цикла в паровой фазе. Палладий и в этих условиях сохраняет свойства специфического катализатора гидрирования фуранового цикла¹¹, в то время как на Pt в паровой фазе при 275° протекает исключительно гидрогенолиз фуранового ядра.

Реакция гидрогенолиза фуранового цикла приводит к превращению фурановых соединений в соединения алифатического ряда и с этой стороны представляет большую практическую ценность.

В 1947 г. Бремнер²⁴ в патенте указал на возможность получения спиртов при гидрировании фурана и его алкил- или арилпроизводных при температурах выше 120° (предпочтительнее при 200—300°) и давлениях водорода выше 100 *атм* в присутствии катализаторов, содержащих серебро, медь или хромит серебра или меди, нанесенные на инертный носитель — кизельгур или пемзу. Указывалось, что выходы спиртов увеличиваются при добавлении в реакционную смесь небольших количеств кислоты или ее соли. Так, при гидрировании фурана в автоклаве в присутствии $\text{CuCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{BaCr}_2\text{O}_4$ при 220° и 100 *атм* были получены тетрагидрофуран (30%) и *n*-бутиловый спирт (70%). Таким же способом из гомологов фурана были получены пентанол-1, пентанол-2 и гексанол-2.

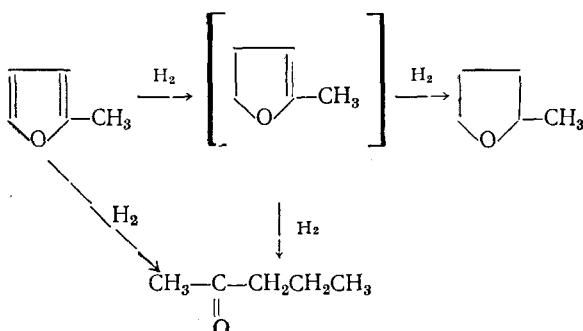
Дальнейшие исследования показали, что реакцию гидрогенолиза фуранового цикла целесообразнее проводить в паровой фазе.

Бремнер, Джонс и Котс²⁵ сообщили, что гидрогенолиз сильвана с образованием пентанона-2 протекает при пропускании сильвана через

трубку с катализатором Cu-ZnO при 325° . Этилфуран в этих условиях дает этилпропилкетон.

Вильсон²⁶ исследовал условия получения тетрагидросильвана и пентанона-2 при гидрировании сильвана в паровой фазе на никелевом катализаторе. При 100° образуется тетрагидросильван (выход 86%), а при 185° пентанон-2 (выход 75%). На других катализаторах также образуется пентанон-2, хотя с меньшими выходами и при более высокой температуре (340 — 350°). Так, на хромите меди образуется 52% пентанона-2 и немного пентанола-2, на Co-Cu -катализаторе $\sim 60\%$ пентанона-2, а на Fe-Cu -катализаторе был получен главным образом тетрагидросильван и только $\sim 10\%$ кетона.

Вильсон считает, что образование пентанона-2 из сильвана не проходит через промежуточную стадию тетрагидросильвана, так как при 250° из тетрагидросильвана, пропущенного в смеси с водородом над никелевым катализатором, совсем не получилось кетона, но наблюдалось значительное образование газа; при 100° тетрагидросильван оставался без изменения. На основании этого Вильсон предложил следующую схему последовательных реакций:

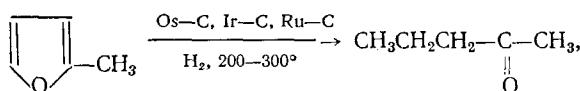


Таким образом, автор допускает возможность разрыва $\text{C}-\text{O}$ -связи как в цикле сильвана, так и в цикле дигидросильвана.

Хорошим катализатором гидрогенолиза фуранового цикла в паровой фазе оказалась платина, отложенная на угле. При гидрировании α -метил-, α -этил-, α -*n*-пропил-, α -*n*-бутил и α -*n*-амилфуранов на Pt-C в паровой фазе при атмосферном давлении и 275° происходит селективный гидрогенолиз по $\text{C}-\text{O}$ связи 1,5, не смежной с алкильным радикалом, в результате чего образуются соответствующие алифатические кетоны (пентанон-2, гексанон-3, гептанон-4, октанон-4 и nonанон-4) с выходами 90—95%²⁷. В этих же условиях гидрогенолиз в 2-метил-5-этилфуране проходит в обоих направлениях и приводит к образованию гептана-2 и гептана-3, а также небольшого количества гептана²⁸. Скелетный Pt-Al -катализатор обнаружил свойства, аналогичные свойствам платинированного угля. Сильван в паровой фазе при 275° подвергается на этом катализаторе гидрогенолизу и гладко превращается в метилпропилкетон²⁹. При этой температуре также резко сказывается отличие палладия от платины. Как палладированный уголь, так и скелетный Pd-Al -катализатор в достаточно широком интервале температур проявляют себя как специфические катализаторы гидрирования двойных связей в фурановом цикле. Например, сильван и 2-метил-5-этилфуран гидрируются в паровой фазе на палладиевых катализаторах при 275° в соответствующие гомологи тетрагидрофурана с выходом 75—80%²⁹.

С целью сравнительного изучения катализитических свойств металлов VIII группы было исследовано гидрирование сильвана в паровой фазе на осмии, иридии, рутении и родии, отложенных на угле³⁰.

Результаты гидрирования сильвана на Os—C, Ir—C и Ru—C при 200—300° показывают, что эти катализаторы совсем не обладают способностью восстанавливать фурановый цикл, а проводят исключительно гидрогенолиз цикла по C—O-связи 1,5 с образованием метилпропилкетона, выход которого зависит от температуры и скорости пропускания вещества:



На Ir—C при 200° и объемной скорости 0,1 час⁻¹ из сильвана образуется ~60% метилпропилкетона, а при 275° и той же объемной скорости практически весь сильван превращается в метилпропилкетон. На Os—C и Ru—C при 275° и прочих одинаковых условиях степень превращения сильвана в пентанон-2 составляет соответственно 40 и 85%. Ни в одном случае при этой температуре не был выделен тетрагидросильван. Исключение составляет родиевый катализатор, на котором при 200° проходит как гидрирование фуранового цикла (40%), так и гидрогенолиз цикла по C—O-связи 1—5 (60%).

Полученные результаты позволяют сделать некоторые общие выводы. Все эти катализаторы, содержащие металлы VIII группы, нанесенные на уголь, по их действию на фурановый цикл при гидрировании в паровой фазе при нормальном давлении можно разделить на две группы:

1. Катализаторы типа платины (Pt, Os, Ir, Ru) обладают слабо выраженной (или практически совсем не обладают) способностью гидрировать двойные связи в фурановом цикле. На этих катализаторах при 200—300° протекает только гидрогенолиз фуранового кольца по C—O-связи 1—5.

2. Катализаторы типа палладия (Pd, Rh) способны в достаточно широком температурном интервале гладко гидрировать двойные связи в фурановом цикле. Их способность проводить гидрогенолиз кольца, притом не в очень высокой степени, проявляется только при повышенных температурах.

Гидрирование сильвана в паровой фазе было исследовано также на скелетных Ni—Zn- и Cu—Al-катализаторах^{29, 31}. Они обнаружили такую же активность и селективность, как и платина: при 250—300° в контакте с ними сильван расщепляется только по C—O-связи, не смежной с метильной группой и количественно превращается в метилпропилкетон. Аналогичное действие на фурановое кольцо при гидрировании в паровой фазе оказывает и никель, отложенный на окисях цинка, кадмия и бериллия. При 250—300° фурановый цикл претерпевает гидрогенолиз исключительно по эфирной связи, удаленной от боковой алкильной группы, причем гидрогенолиз фуранового кольца на Ni—ZnO протекает так же гладко, как и на платиновом катализаторе, а на Ni—CdO и Ni—BeO — несколько хуже³¹.

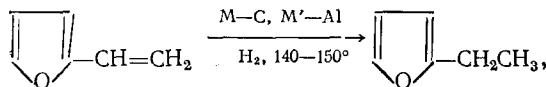
Все эти катализаторы, обладающие столь высокой эффективностью в отношении гидрогенолиза фуранового кольца, проявляют весьма незначительную способность к проведению реакции гидрирования двойных связей в фурановом цикле. Так, сильван на Pt—C и скелетном Ni—Zn при 150° гидрируется в тетрагидросильван только на 20—25%, остальную часть катализата составляют продукты гидрогенолиза фуранового цикла — пентанон-2 и пентанол-2^{31, 32}.

Итак, в условиях гидрирования фуранового ядра в паровой фазе при обыкновенном давлении были исследованы три группы катализа-

торов: 1) металлы, нанесенные на уголь: Pt—C, Pd—C, Os—C, Ir—C, Rh—C, Ru—C; 2) скелетные катализаторы: Pt—Al, Pd—Al, Ni—Zn, Cu—Al; 3) никель на окислах: Ni—ZnO, Ni—CdO, Ni—BeO.

Из всех этих катализаторов только палладиевые катализаторы (Pd—C и скелетный Pd—Al) проявляют ярко выраженную способность гидрировать фурановое кольцо в тетрагидрофурановое в паровой фазе при нормальном давлении; в меньшей степени эту способность обнаруживает родий на угле. Все остальные катализаторы являются типичными катализаторами гидрогенолиза фуранового цикла, причем в случае α -алкилфуранов они проводят гидрогенолиз только в одном направлении — по C—O-связи, удаленной от алкильного радикала. Двойная связь в боковой цепи различных производных фурана гидрируется при более низких температурах, чем фурановое кольцо. Таким образом, существует значительное различие в оптимальных температурах реакции гидрирования двойной связи в боковой цепи фурановых соединений и реакции гидрогенолиза фуранового ядра. Поэтому все катализаторы, активные в проведении гидрогенолиза фуранового цикла и неактивные в реакции гидрогенизации фуранового кольца, обнаруживают высокую избирательность по отношению к олефиновой связи в боковой цепи при гидрировании в паровой фазе при атмосферном давлении. Важное значение, кроме температуры, имеет также объемная скорость, так как уменьшение скорости будет способствовать протеканию вторичной реакции гидрогенолиза фуранового ядра.

Было исследовано гидрирование α -винилфурана в паровой фазе при нормальном давлении на металлах VIII группы, отложенных на угле³⁰ и скелетных катализаторах²⁹. Температура гидрирования была 140—150°, объемная скорость 0,1 час⁻¹. В результате гидрирования α -винилфуран превращался в α -этилфуран с выходом 95—100%:



где

$\text{M} = \text{Pt, Os, Ir, Ru, Rh; M}' = \text{Pt, Cu}$

Почти такими же свойствами обладает никель, отложенный на окисях цинка, кадмия и бериллия. При 150—175° α -пропенилфуран гидрировался в α -пропилфуран с выходом 90—95%³¹.

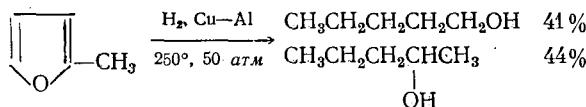
Таким образом, при соблюдении определенного температурного режима многие катализаторы могут быть использованы для селективного гидрирования двойной связи в боковой цепи фурановых соединений.

Бремнер³³ осуществил селективное гидрирование двойной связи при гидрировании α -винилфурана на никеле Ренея или никеле на носителях в присутствии аммиака или диэтиламина. При 80° и давлении 50 атм α -этилфуран получался с 90%-ным выходом. В этих же условиях в отсутствие аммиака основным продуктом гидрирования был α -этилтетрагидрофуран. Бремнер также нашел, что гидрирование α -винилфурана в присутствии никеля на кизельгуре при 65° и 250 атм дает практически только α -этилфуран. При давлениях выше 250 атм начинается гидрирование фуранового кольца.

Интересные результаты были получены при исследовании влияния давления водорода на направление гидрирования фуранового ядра по проточному методу. Сильван гидрировался в проточной системе при

давлении 50 *атм* на платинированном угле, скелетном Ni—Zn и скелетном Ni—Al-катализаторах³⁴.

Как было указано выше, сильван на этих катализаторах при атмосферном давлении и 250—300° полностью подвергается гидрогенолизу по C—O-связи, не смежной с метильной группой, и гладко образует метилпропилкетон. В отличие от этого, гидрирование его на Pt—C при 275° и повышенном давлении водорода (50 *атм*) дает в качестве основного продукта тетрагидросильван (75%) и в значительно меньшем количестве пентанон-2 (20%) и пентанол-2 (5%). Применение повышенного давления при гидрировании сильвана на скелетном Ni—Zn-катализаторе также способствует реакции гидрирования фуранового ядра и подавляет реакцию гидрогенолиза, однако этот эффект выражен в меньшей степени, чем на платиновом катализаторе. При 250—260° и давлении 50 *атм* из сильвана на скелетном Ni—Zn образуется 35—40% тетрагидросильвана, 20—25% пентанона-2 и ~40% пентанола-2. При гидрировании сильвана на скелетном Cu—Al-катализаторе повышение давления влияет на направление гидрирования фуранового ядра иным образом, чем на Pt—C и скелетном Ni—Zn. Фурановый цикл на скелетном Cu—Al при давлении 50 *атм* гидрируется всего на 5—8%. Таким образом, повышение давления в этом случае весьма незначительно изменяет условия в сторону гидрирования фуранового ядра. Зато, гидрогенолиз при повышенном давлении и 250° проходит здесь в обоих возможных направлениях, в результате чего сильвана преимущественно образуются пентанол-1 и пентанол-2:



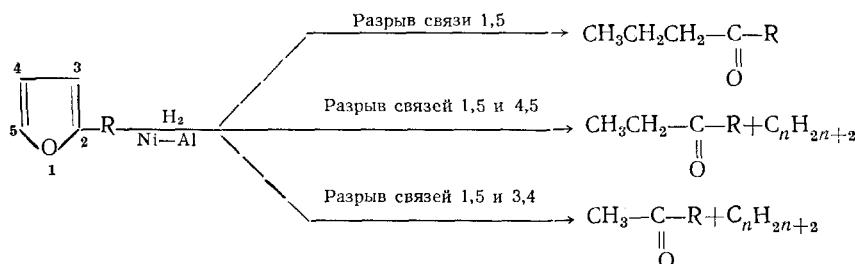
Относительные количества образующихся спиртов зависят от давления: при 25 *атм* образуется 33% пентанола-1 и 54% пентанола-2, а при 50 *атм* — 41% пентанола-1 и 44% пентанола-2. Таким образом, повышение давления при гидрировании α -алкилфуранов в проточной системе в зависимости от природы катализатора способствует гидрированию фуранового кольца и увеличивает степень гидрогенолиза фуранового ядра по эфирной связи, соседней с алкильной группой.

Сопряженный гидрогенолиз фуранового цикла. В ряду катализаторов, исследованных в реакции гидрирования фурановых соединений, особое место занимает скелетный Ni—Al-катализатор. Как уже упоминалось выше, этот катализатор гидрирует фурановый цикл как в жидкой, так и в паровой фазе. В этом отношении он подобен палладиевым катализаторам и резко отличается от скелетного Ni—Zn, который обнаруживает весьма слабую способность гидрировать фурановый цикл. Но самое существенное свойство, отличающее скелетный Ni—Al-катализатор от всех других и делающее его ценным в синтетическом отношении, заключается в способности этого катализатора проводить так называемый «сопряженный» гидрогенолиз фуранового цикла. Было исследовано^{35, 36} гидрирование α -алкил- и α -алкенилфуранов на скелетном Ni—Al-катализаторе в паровой фазе при нормальном давлении и установлено следующее:

1. Продуктами гидрогенолиза α -алкил- и α -алкенилфуранов являются главным образом вторичные спирты и соответствующие им кетоны. Первичные спирты в продуктах реакции или практически отсутствуют, или содержатся в очень небольших количествах.

2. При гидрогенолизе α -алкил- и α -алкенилфуранов образуются, с одной стороны, спирты и кетоны с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном фурановом соединении, с другой,— спирты и кетоны с углеродной цепью, укороченной на один или два С-атома по сравнению с числом углеродных атомов в исходном алкилфуране.

3. Фурановый и тетрагидрофурановый циклы обнаруживают глубокое различие в отношении их способности подвергаться гидрогенолизу в одинаковых условиях гидрирования. Тетрагидрофурановое кольцо обладает более высокой стабильностью и подвергается гидрогенолизу в другом направлении, чем цикл фурана. Все эти экспериментальные факты находят объяснение, если допустить, что фурановый цикл на скелетном Ni—Al-катализаторе подвергается гидрогенолизу, как по С—O, так и по С—C-связям. При этом, очевидно, одиночных разрывов С—C-связей в цикле не происходит (это приводило бы к образованию простых эфиров), а имеют место одновременные, или так называемые «сопряженные» разрывы С—O- и С—C-связей, в результате которых из молекулы α -алкилфурана образуется молекула алифатического спирта или кетона и молекула алифатического углеводорода:



При гидрировании гомологов фурана на скелетном Ni—Al все кетоны, имеющие углеродную цепь, укороченную на один С-атом, являются алканами-3, а кетоны, молекула которых содержит на два С-атома меньше, чем молекула исходного α -алкилфурана, являются алканами-2. В общем случае образование спиртов и кетонов такого строения возможно только в результате гидрогенолиза углерод-углеродных связей в фурановом цикле.

Было исследовано также влияние температуры на реакцию сопряженного гидрогенолиза и установлено, что повышение температуры увеличивает степень гидрогенолиза фуранового цикла, существенно изменяет направление реакции. При температурах, не превышающих 120—130°, на скелетном Ni—Al в паровой фазе возможно гладкое гидрирование фуранового ядра в тетрагидрофурановое. С повышением температуры начинает все более преобладать реакция сопряженного гидрогенолиза фуранового цикла, причем при более низких температурах образуются спирты и кетоны, а при более высоких — только кетоны. Было установлено также, что изменение температуры влияет на направление сопряженного гидрогенолиза фуранового ядра. При 175° фурановый цикл в α -алкилфуранах подвергается гидрогенолизу главным образом в двух направлениях — по С—O-связи 1,5 (60—75%) и по связям 1,5 и 4,5 (20—40%). При 235° сопряженный гидрогенолиз α -алкилфуранов проходит в трех направлениях: по С—O-связи 1,5 (33—37%), по связям 1,5 и 4,5 (14—16%) и по связям 1,5 и 3,4 (41—45%).

Сравнительное исследование гидрогенолиза сильвана и тетрагидросильвана, а также α -пропилфурана и α -пропилтетрагидрофурана на

скелетном Ni—Al-катализаторе приводит к выводу, что разрыв C—O- и C—C-связей происходит в адсорбционном комплексе, образованном циклом фурана и поверхностью катализатора. В результате этого молекула алкилфурана превращается на поверхности катализатора или в алкилтетрагидрофуран, или в соединения с открытой цепью, которые затем десорбируются с поверхности катализатора.

Скелетный Ni—Al-катализатор является пока единственным катализатором, на котором протекает сопряженный гидрогенолиз фуранового кольца. Ни скелетный Ni—Zn, ни другие никелевые катализаторы не обладают способностью к проведению сопряженного гидрогенолиза.

Реакция сопряженного гидрогенолиза фуранового ядра открывает новые синтетические возможности, поскольку продуктами гидрогенолиза являются кетоны и спирты, содержащие карбонильную или гидроксильную группы в положении 2, 3 и 4. На других катализаторах, где гидрогенолиз проходит только по C—O-связи, в общем случае получаются соединения, содержащие карбонильную или гидроксильную группу в положении 4.

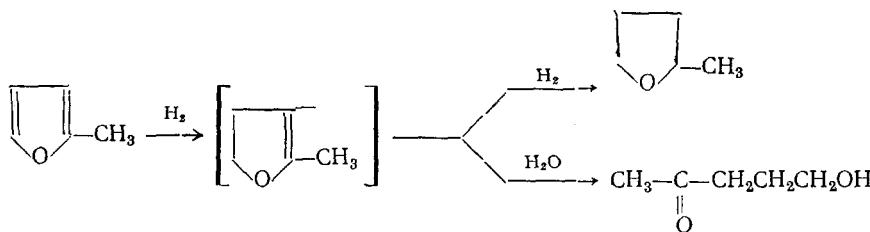
Скелетный Ni—Al-катализатор был исследован и при гидрировании сильвана в проточной системе под повышенным давлением (50 atm). И в этом случае повышение давления водорода весьма существенно изменяет направление гидрирования фуранового кольца в сторону преобладания реакции гидрогенизации кратных связей в фурановом цикле. При 270° из сильвана образуется ~50% тетрагидросильвана, 45% алифатических кетонов и спиртов (бутанол-2, метилэтилкетон, метилпропилкетон) и 5% пентана³⁴.

О механизме реакции гидрогенолиза фуранового цикла. Поскольку при гидрировании фурановых соединений образуются, с одной стороны, соответствующие тетрагидрофураны, а с другой,— продукты гидрогенолиза фуранового ядра, возникает вопрос, не являются ли тетрагидрофураны промежуточными соединениями, из которых образуются продукты гидрогенолиза. Проблема механизма реакции гидрогенолиза фуранового кольца включает еще один вопрос: не происходит ли гидрогенолиз C—O-связи после гидрирования только одной C=C-связи фуранового ядра, т. е. в цикле дигидрофурана. Метод, использованный для доказательства справедливости того или другого механизма, заключался в сравнительном изучении реакции гидрирования соответствующих фуранов, дигидрофуранов и тетрагидрофуранов в одинаковых условиях.

В условиях жидкофазного гидрирования на платиновом катализаторе исследовано поведение фурана и тетрагидрофурана³⁷, фурилового и тетрагидрофурилового спиртов³, а на хромите меди — сильвана и тетрагидросильвана, фурилового и тетрагидрофурилового спиртов³⁸. Этими исследованиями было доказано, что тетрагидрофурановый цикл в условиях жидкофазного гидрирования совершенно не обладает той способностью к гидрогенолизу, какая в высокой степени свойственна кольцу фурана. Это различие в поведении фуранового и тетрагидрофуранового циклов в условиях каталитического гидрирования проявляется также при проведении реакции в паровой фазе на никелевых катализаторах.

Шуйкиным и Бельским³⁹ было показано, что на Pt-угле при 250—300° гомологи тетрагидрофурана изомеризуются в алифатические кетоны. Однако эта реакция протекает гораздо медленнее, чем непосредственный гидрогенолиз самих алкилфуранов в этих же условиях, и поэтому нельзя считать тетрагидрофураны промежуточными соединениями в реакции гидрогенолиза фурановых соединений. Таким обра-

зом, все эти исследования приводят к выводу, что гидрогенолиз C—O-связи может происходить или в цикле самого фурана, или в цикле дигидрофурана. Образование последнего в качестве промежуточного продукта доказывается превращением сильвана в γ -ацетопропиловый спирт при гидрировании на Pd в присутствии воды⁴⁰:

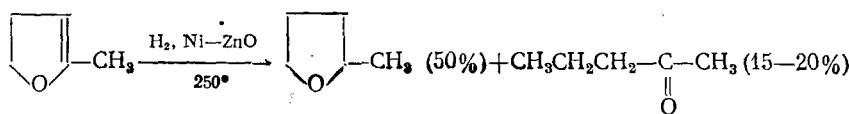
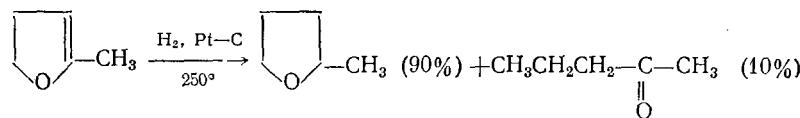


Другим косвенным доказательством ступенчатого гидрирования связей в фурановом цикле может служить образование спиранов в условиях гидрирования 3-фурилалканолов на никелевом и меднохромом катализаторах.

Основываясь на этих экспериментальных данных, некоторые исследователи²⁶ считают образование дигидрофуранов промежуточной стадией в реакции гидрогенолиза фуранового цикла. С другой стороны, Брэдли⁴¹, измеряя скорость гидрирования фурана на платиновом катализаторе, нашел, что присоединение трех молей водорода не идет ступенчато, так как все кривые гидрирования были плавными. Этот факт, в связи с изложенным выше, можно истолковать в том смысле, что гидрирование в присутствии воды создает условия, благоприятные для иного течения процесса и что, следовательно, решение вопроса о том или ином механизме реакции гидрогенолиза фуранового цикла не может быть получено при рассмотрении результатов гидрирования фуранового кольца в присутствии воды.

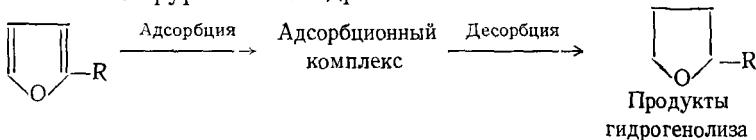
Прямое доказательство того, что дигидрофураны не образуются в качестве промежуточных соединений в реакции гидрогенолиза фуранового цикла было дано исследованием реакции гидрирования 2-метил-4,5-дигидрофурана в газовой фазе на платинированном угле и никеле на окиси цинка при 250—260°⁴². Как было показано выше, сильван в этих условиях полностью расщепляется по C—O-связи 1,5 с образованием метилпропилкетона.

Дигидросильван, если он образуется в качестве промежуточного соединения при гидрогенолизе сильвана, должен был бы превращаться в метилпропилкетон с такой же легкостью и настолько же полно, как и сильван, однако проведенные опыты показывают⁴², что основной реакцией при гидрировании дигидросильвана на Pt—C и Ni—ZnO при 250—260° является не гидрогенолиз C—O-связи, а гидрирование двойной C—C-связи в цикле:



Эти результаты подтверждают выводы мультиплетной теории, согласно которой гидрирование первой двойной связи в цикле фурана происходит значительно труднее, чем гидрирование олефиновой связи и приблизительно так же, как гидрогенолиз C—O-связи в фурановом цикле. Отсюда следует, что разрыв C—O-связи должен со значительно большей вероятностью проходить в цикле самого фурана.

На основании проведенных исследований можно утверждать, что образование дигидрофуранов и тетрагидрофуранов не является промежуточной стадией в реакции гидрогенолиза фуранового кольца, т. е. с поверхности катализатора после ряда элементарных актов процесса гидрирования десорбируются или тетрагидрофураны или продукты гидрогенолиза фуранового ядра:



2. Гидрирование фурановых соединений, содержащих в боковой цепи карбонильную группу

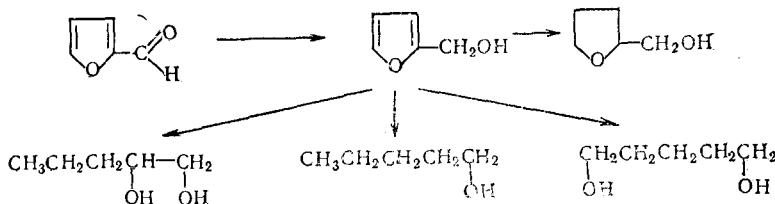
Первая работа по катализитическому восстановлению фурфурола была опубликована в 1906 г. Падоа и Понти¹, которые пропускали пары фурфурола в смеси с водородом над никелевым катализатором при 190°. Авторы нашли, что первичным продуктом гидрирования был фуриловый спирт. Однако всегда происходило дальнейшее гидрирование, и из смеси продуктов были выделены сильван, тетрагидросильван, пентанон-2 и пентанол-2. Это показывает, что при гидрировании фурфурола происходил разрыв кольца. Авторы установили также, что повышение температуры гидрирования до 270° приводит к образованию фурана и окиси углерода.

Винхаус⁴³ проводил восстановление фурфурола в присутствии активированного угля, пропитанного раствором хлористого палладия, при обыкновенной температуре и давлении водорода в 1 атм. Главным продуктом гидрирования был тетрагидрофуриловый спирт.

Прингсгейм и Нот⁴⁴ при пропускании паров фурфурола в смеси с водородом над железным катализатором при 200° наблюдали образование тех же продуктов, какие получались в опытах Падоа и Понти и, кроме того, фурана и дигидрофурана. Авторы указывают, что фурфурол может подвергаться превращениям в трех направлениях: 1) альдегидная группа фурфурола может быть восстановлена в метильную группу; 2) в результате элиминирования C—O-группы из фурфурола может образоваться фуран и, наконец, 3) может произойти разрыв фуранового кольца.

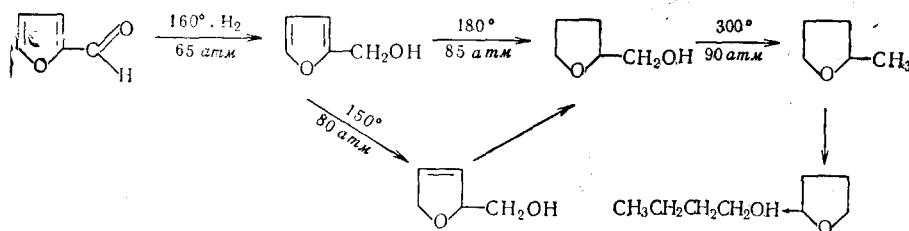
Перечисленные работы не носят систематического характера. Более значительно по объему и разносторонности затронутых вопросов исследование Кауфмана и Адамса³, где изучалось восстановление фурфурола и ряда его производных в спиртовом растворе в присутствии окиси платины при обыкновенной температуре и давлении водорода 1—2 атм. При поглощении эквивалентного количества водорода из фурфурола получается фуриловый спирт с количественным выходом. Дальнейшее восстановление приводило к образованию смеси четырех продуктов: тетрагидрофурилового спирта (основной продукт), пентандиола-1,2, пентандиола-1,5 и *n*-амилового спирта. Авторы пришли к

выводу, что образование гликолов и пентанола-1 не может проходить через стадию тетрагидрофурилового спирта, так как последний в указанных условиях не подвергается гидрогенолизу в заметной степени. Схема последовательных превращений при гидрировании фурфурола представлена ими в следующем виде:



Авторы допускают возможность разрыва C—O-связи непосредственно в фурановом цикле с промежуточным образованием непредельных гликолов и последующим гидрированием их в алкандиолы.

Большое число исследований посвящено отысканию условий гидрирования фурфурола в сильван, фуриловый и тетрагидрофуриловый спирты. Мы остановимся только на некоторых основных работах. Коматсу и Масумото⁴⁵ показали, что, в зависимости от температуры, при гидрировании фурфурола на восстановленном никеле могут получаться различные продукты, как это видно из приведенной ниже схемы:



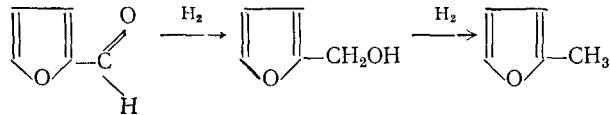
Шоллер и Иордан⁴⁶ нашли условия, при которых фурфурол может или гладко превращаться в тетрагидрофуриловый спирт, или в результате расщепления цикла давать гликоли. Если фурфурол гидрируется в присутствии восстановленного никеля на носителе при 100—150° и 40 атм давления водорода, то получается катализат, содержащий 95% тетрагидрофурилового спирта и 5% гликолов. Если же гидрирование фурфурола проводят при 200—220°, то в продуктах реакции содержится только смесь пентандиолов-1,2 и 1,5 с небольшой примесью *n*-амилового спирта.

В 1931 г. Адкинс и Коннор⁶ применили в качестве катализатора для гидрирования органических соединений различных классов хромит меди. В первой работе, в числе многих других органических соединений, исследовали гидрирование фурфурола в жидкой фазе. Последний при 150° и 100—150 атм давления водорода на хромите меди превращался в фуриловый спирт с количественным выходом. Однако, если фурфурол подвергать гидрированию на хромите меди в паровой фазе, то основным продуктом будет сильван. Шнипп, Геллер и Корф⁴⁷ получали сильван гидрированием фурфурола в паровой фазе при 250° на хромите меди, отложенном на активированном угле. Кроме сильвана (выход 92%) катализат содержал фуриловый спирт и непревращенный фурфурол. Натта, Ригамонди и Беати⁴⁸ исследовали гидрирование фурфурола и других производных фурана на различных катализато-

рах. Фурфурол гидрировался в присутствии никеля, меди, кобальта, железа, серебра и их смесей при различных температурах. Никелевые катализаторы оказались более активными при гидрировании альдегидной группы и кольца, что приводило к образованию из фурфурола фурилового и тетрагидрофурилового спиртов. Катализаторы, содержащие никель и кобальт, а также никель и железо, способствовали полному восстановлению боковой группы и являлись, таким образом, наиболее эффективными в превращении фурфурола в сильван и тетрагидросильван.

Медь и особенно хромит меди оказались наиболее активными при раскрытии фуранового цикла, в результате чего получались гликоли. При гидрировании фурилового спирта в присутствии этих катализаторов получались 1,2- и 1,4-пентандиолы; однако продуктом гидрирования тетрагидрофурилового спирта в этих же условиях был только один 1,5-пентандиол, а фурфурол давал смесь всех трех изомеров. При жестком гидрировании фурфурола, фурилового и тетрагидрофурилового спиртов, а также тетрагидросильвана на медном катализаторе образуется пентанол-1, с другими катализаторами — пентанол-2.

Наиболее подробное исследование условий гидрирования фурфурола в сильван и фуриловый спирт было выполнено Бремнером и Кийсом⁴⁹. Они установили, что на направление реакции влияют природа катализатора, температура и скорость пропускания вещества. При гидрировании фурфурола в паровой фазе при нормальном давлении на медных катализаторах образуются главным образом фуриловый спирт и сильван, а также в небольшом количестве фуран и следы *n*-амилового спирта. Гидрирование фурфурола на скелетном Cu-Al-катализаторе приводит к фуриловому спирту при температурах ниже 200° и сильвану при 250°. Однако при 300° и выше основным продуктом гидрирования становится фуриловый спирт, но при этом катализатор быстро теряет активность. Хромит меди обладает такими же свойствами, что и Cu-Al-катализатор, но дает сильван и при 250 и при 300°. Авторы изучили влияние щелочи на избирательную активность катализаторов и установили, что добавление к катализатору возрастающих количеств щелочи приводит к образованию из фурфурола преимущественно фурилового спирта. Так, на Cu-Al-катализаторе, недостаточно промытом водой после обработки сплава щелочью, при 253° образовалось 2% фурилового спирта и 88% сильвана, в то время как на Cu-Al-катализаторе, обработанном 5% раствором соды при нагревании, получалось 70% фурилового спирта и 12% сильвана. Бремнер и Кийс пришли к выводу, что фуриловый спирт является промежуточным соединением при образовании сильвана из фурфурола:



Действительно, как показали авторы, образование фурилового спирта благоприятствуют проведение реакции при недостатке водорода и высокая скорость подачи вещества.

Бремнер, Кийс и Джонс⁵⁰ получили сильван из фурфурола в паровой фазе при атмосферном давлении в присутствии медного катализатора. Последний приготавлялся из сплавов меди с металлами, растворяющимися в кислотах или щелочах легче, чем медь. Удовлетворительные катализаторы получались из сплавов меди с алюминием и

кремнием. Авторы указывают, что во время гидрирования важно поддерживать температуру катализатора ниже некоторой максимальной температуры. На медно-алюминиевом катализаторе при 190—250° фурфурол превращался в сильван с выходом 85%.

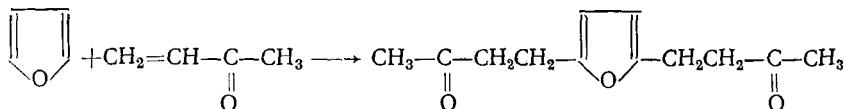
Старки и Бремнер⁵¹ описали процесс непрерывного гидрирования фурфурола в фуриловый и тетрагидрофуриловый спирты, 1,2- и 1,5-пентандиолы и пентанолы над кобальто-алюминиевым и медно-алюминиевым катализаторами. При пропускании фурфурола над Co—Al-катализатором при 15° и 250 атм образовалась смесь, содержащая 40% фурилового спирта и 60% непревращенного фурфурола. На Cu—Al-катализаторе в тех же условиях, но при 80° происходило полное превращение фурфурола в фуриловый спирт, тогда как при 120° происходило расщепление цикла и среди продуктов реакции было 30% смеси пентандиолов-1,2 и -1,5, а при 150°~30% пентанолов. На Co—Al-катализаторе при 50° и 250 атм фурфурол гидрировался в тетрагидрофуриловый спирт, причем в указанных выше условиях была получена смесь, содержащая 50% фурфурола и 50% тетрагидрофурилового спирта.

Мицугухи и Ивазе⁵² исследовали сравнительную активность восстановленной меди, меди по Ренею, хромита меди и восстановленного никеля в реакции гидрирования фурфурола в фуриловый спирт. В присутствии медных катализаторов фурфурол количественно восстанавливается в фуриловый спирт при 140° и 100 атм; наибольшей активностью обладал хромит меди, что, по мнению авторов, зависит от присутствия в катализаторе окиси хрома. Никелевый катализатор оказался сравнительно мало активным, и после длительного проведения реакции давал только 56% фурилового спирта наряду с другими продуктами. Стюарт⁵³ описал приготовление катализатора Cu₂O, активного в реакции гидрирования органических соединений. Катализатор может быть промотирован окислами алюминия, кальция, хрома или ванадия. На катализаторе, содержащем Cu₂O, CaO и Al₂O₃, фурфурол гидрировался в фуриловый спирт при 155° практически количественно.

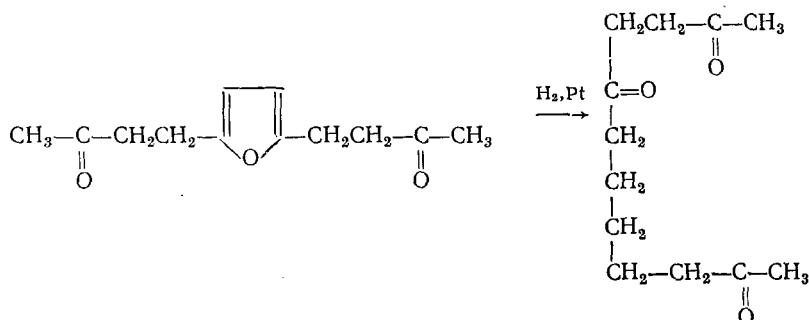
Гаук⁵⁴ предложил рутениевый катализатор для гидрирования фурфурола в тетрагидрофуриловый спирт. При 110° и 150 атм в присутствии RuO₂·MgO последний был получен с выходом 78%. Этими работами можно ограничиться, поскольку они дают основной экспериментальный материал, устанавливающий условия селективного гидрирования фурфурола в фуриловый и тетрагидрофуриловый спирты и сильван. Избирательное гидрирование карбонильной группы в гидроксильную без затрагивания фуранового цикла осуществляется лучше всего при гидрировании фурфурола в жидкой или паровой фазе на медных катализаторах (хромит меди, скелетная медь, промотированная закисью меди) как при нормальном, так и при повышенном давлении водорода. В этих же условиях, но при более высоких температурах, медные катализаторы проявляют высокую эффективность для расщепления фуранового цикла, в результате чего из фурилового спирта образуются 1,2- и 1,5-пентандиолы. Первичным продуктом восстановления фурфурола на никелевом и платиновом катализаторах является тоже фуриловый спирт, который получается с количественным выходом после поглощения эквивалентного количества водорода. Полное гидрирование фурфурола в жидкой фазе на никелевом, платиновом и рутениевом катализаторах дает с высокими выходами тетрагидрофуриловый спирт. Для превращения фурфурола в сильван необходимо проводить гидрирование в паровой фазе, лучше всего на медных катализаторах (хромит меди, скелетная медь).

Следующую простейшую фурановую карбонилсодержащую систему представляют фурановые кетоны. Практически доступны фурановые кетоны, содержащие карбонильную группу в положении 1 или 3 по отношению к фурановому ядру.

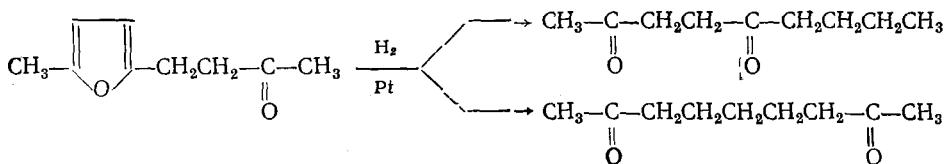
Продолжая исследования Шерлина с сотрудниками, Альдер и Шмидт⁵⁵ показали, что реакция между фураном и сильваном, с одной стороны, и ненасыщенными альдегидами и кетонами, с другой, проходит не по типу диенового синтеза, а по типу заместительного присоединения. Так, из фурана и метилвинилкетона был получен 2,5-бис-(γ -кетобутил) фуран:



По этой же схеме из сильвана и метилвинилкетона, а также из сильвана и фенилвинилкетона получались соответственно (5-метилфурфурил)-ацетон и (5-метилфурфурил)-ацетофенон. Гидрирование этих кетонов проводили в растворе уксусноэтилового эфира при обычновенной температуре в присутствии PtO_2 . В результате гидрирования 2,5-бис-(γ -кетобутил)-фурана был получен 2,5,11-додекантрион:



Продукты гидрирования (5-метилфурфурил) ацетона состояли из двух ациклических дикетонов: ионандиона-2,5 и ионандиона-2,8:

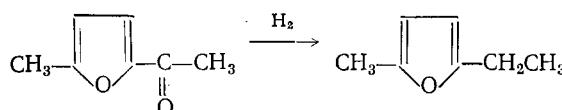


Эти результаты показывают, что при гидрировании кетонов фуранового ряда на PtO_2 в жидкой фазе, первичная реакция — гидрогенолиз цикла с образованием алифатических ди- и трикетонов; при этом не происходит восстановления карбонильной группы. В отличие от указанных выше кетонов, (5-метилфурфурил)-ацетофенон в аналогичных условиях гидрогенолизу не подвергается, что, по-видимому, может быть объяснено стабилизирующим влиянием фенильной группы на фурановый цикл.

Интересные результаты были получены при гидрировании в паровой фазе фурановых кетонов, содержащих карбонильную группу рядом с фурановым циклом, именно 2-алкил-5-ацилфуранов. Было показано, что в зависимости от природы катализатора первичной реакцией

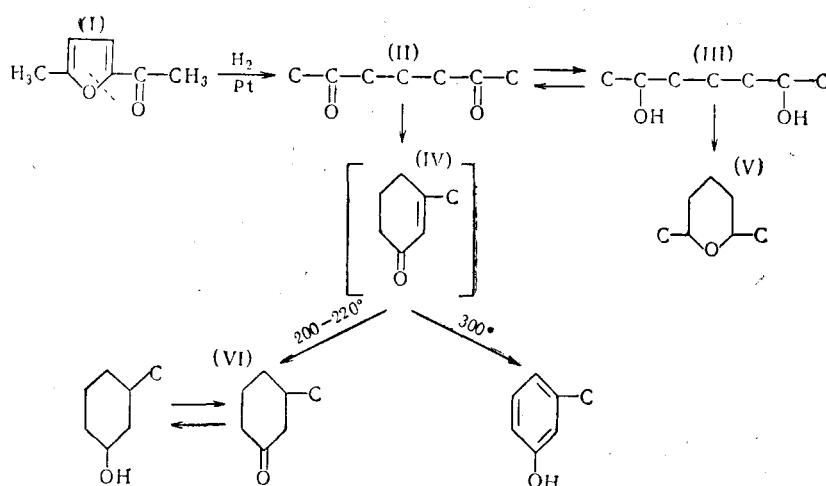
является или восстановление карбонильной группы в группу CH_2 с сохранением или последующим гидрогенолизом фуранового цикла⁵⁶, или гидрогенолиз фуранового цикла по эфирной связи, соседней с карбонильной группой, с образованием δ -дикетонов и соответствующих им диолов⁵⁷. Более подробно было исследовано гидрирование 2-метил-5-ацетилфурана на различных катализаторах: Pt—C, Pd—C, Ni—ZnO, Ni—CdO и скелетном Cu—Al.

1. На Ni—ZnO, Ni—CdO и скелетном Cu—Al-катализаторе в паровой фазе при 250° 2-метил-5-ацетилфуран восстанавливается в 2-метил-5-этилфуран с выходом ~60% на никелевых катализаторах и 90—95% на скелетном Cu—Al-катализаторе:



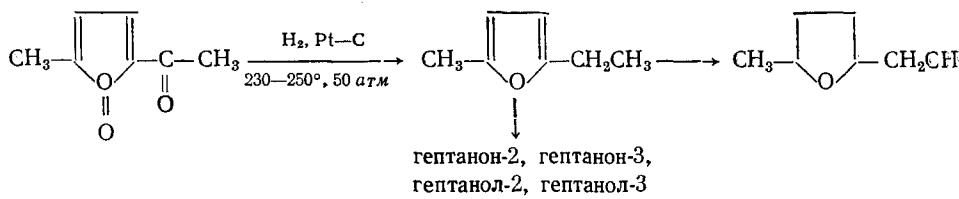
Наряду с гидрированием 2-метил-5-ацетилфурана побочно идет гидрогенолиз цикла с образованием гептанона-2, что особенно заметно на Ni—ZnO.

2. Весьма интересные превращения происходят при гидрировании 2-метил-5-ацетилфурана (I) на платиновом катализаторе: в числе основных продуктов получаются гептандион-2,6, 3-метилциклогексанон, 3-метилциклогексанол, *m*-крезол и 2,6-диметилтетрагидропиран. Образование карбоциклических и гетероциклических соединений при гидрировании 2-метил-5-ацетилфурана возможно лишь при глубоких структурных изменениях в молекуле этого гетероциклического кетона и безусловно является результатом ряда последовательных реакций. Вероятная схема этих превращений может быть следующей: гидрогенолиз фуранового цикла по C—O-связи 1,5 дает гептандион-2,6 (II), который или гидрируется в гептандиол-2,6 (III), или претерпевает циклизацию в 1-метилциклогексен-1-он-3 (IV), аналогичную той, какая имеет место при обработке δ -дикетонов кислотами или щелочами. Затем гептандиол-2,6 циклизуется в 2,6-диметилтетрагидропиран (V), а 1-метилциклогексен-1-он-3 превращается или в 3-метилциклогексанон (VI), или в *m*-крезол (VIII):



Превращение 2-алкил-5-ацилфуранов в δ -дикетоны, 2,6-диалкилтетрагидропираны, алкилциклогексаноны и алкилфенолы имеет общий

характер, поскольку установлено, что различные гомологи α -ацилфуранов могут превращаться по указанной схеме. Изменение условий реакции, особенно температуры, позволяет направить реакцию в ту или иную сторону. 1,5-Дикетоны как первичные продукты гидрирования в наибольшем количестве (~35%) можно выделить из катализаторов, полученных при гидрировании 2-алкил-5-ацилфуранов на платинированном асбесте при 200°⁵⁸. Выход 2,6-диалкилтетрагидропиранов особенно зависит от температуры, поскольку гидрированию дикетонов в диолы благоприятствует пониженная температура. На платинированном угле при 200—220° 2,6-диалкилтетрагидропираны образуются с выходами 20—40%⁵⁹. При 270—300° в катализате 2-метил-5-ацетилфурана содержится 50% *m*-крезола и отсутствует 3-метилциклогексанон, а при 215—220° образуется 25% 3-метилциклогексанона в смеси с 3-метилциклогексанолом и практически отсутствует *m*-крезол. Приблизительно такие же соотношения наблюдаются при гидрировании и других 2-алкил-5-ацилфуранов⁶⁰. Превращение 2-алкил-5-ацилфуранов в δ -дикетоны, тетрагидропираны, циклогексаноны и фенолы может оказаться удобным методом катализитического синтеза соединений этих классов, если учесть, что легко доступными являются не только 2-алкил-5-ацилфураны, получающиеся на основе фурфурола, но также и 2,4-диалкил-5-ацилфураны, которые синтезируются через пирилиевые соли из олефинов и хлорангидридов жирных кислот⁶¹. Гидрирование 2-метил-5-ацетилфурана на платинированном угле было исследовано далее в условиях проточного метода при повышенном давлении водорода. Как и в других случаях, которые рассматривались ранее, давление водорода существенно изменяет характер гидрирования 2-метил-5-ацетилфурана. Единственной первичной реакцией при 230—250° и давлении водорода 50 атм является восстановление карбонильной группы, в результате чего 2-метил-5-ацетилфуран превращается в 2-метил-5-этилфуран, который далее гидрируется в 2-метил-5-этилтетрагидрофуран (55%) и подвергается гидрогенолизу с образованием гептанонов-2 и 3 и соответствующих им спиртов³⁴:

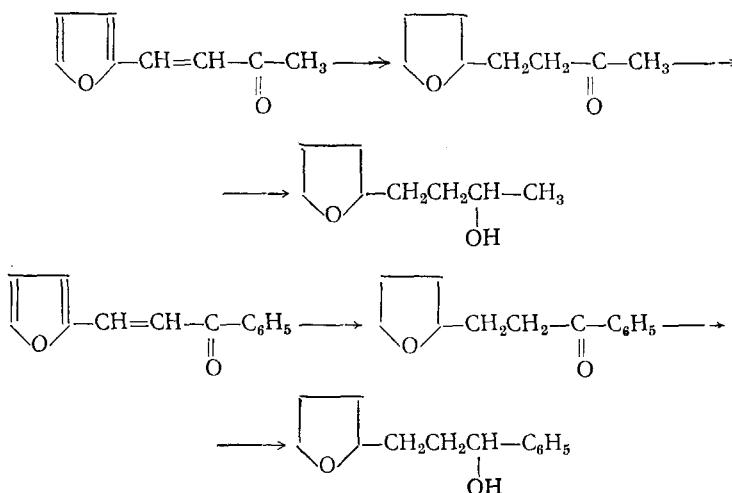


3. Гидрирование фурановых соединений, содержащих в боковой цепи олефиновую связь и карбонильную группу

Кетоны и альдегиды фуранового ряда, получающиеся конденсацией фурфурола с кетонами и альдегидами, представляют наиболее удобный материал с точки зрения изучения возможности селективной гидрогенизации, поскольку они содержат три типа ненасыщенных связей: олефиновую и карбонильную в боковой цепи и двойные связи в фурановом цикле. Кетоны и альдегиды такого строения подвергались гидрированию в жидкой фазе в присутствии различных катализаторов: Pt, Pd, Ni, Cu и др.

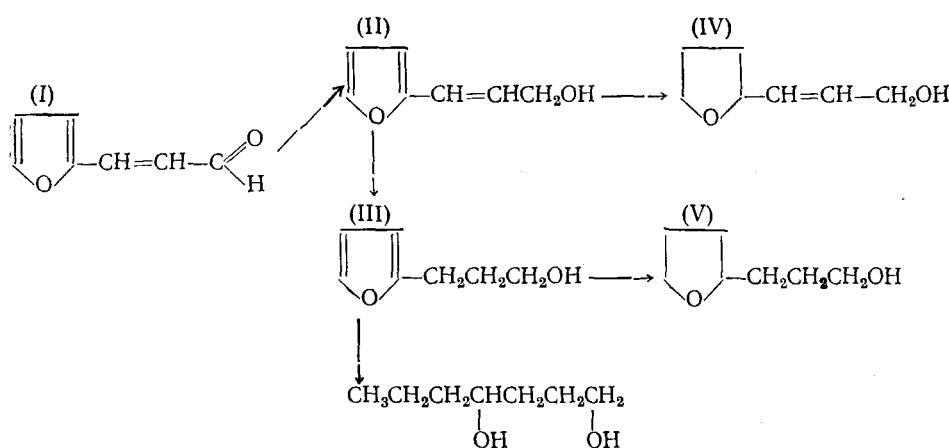
Кауфман и Адамс³ исследовали гидрирование фурфурилиденацитона и фурфурилиденацитофенона на платиновом катализаторе при комнатной температуре и давлении водорода 1—2 атм. Фурфурилиден-

ацетон и фурфурилиденакетофенон превращались при этом сначала в соответствующие тетрагидрофурановые кетоны, а затем — в тетрагидрофурановые спирты:



Авторы изучили некоторые свойства платинового катализатора. Ими было показано, что чистая окись платины не является эффективным катализатором гидрирования. Однако добавление небольших количеств хлорного железа оказывает промотирующее действие, и окись платины приобретает превосходные гидрирующие свойства. Скорость восстановления увеличивается вместе с возрастанием содержания в катализаторе хлорного железа до некоторого максимума; дальнейшее увеличение содержания хлорного железа в катализаторе приводит к уменьшению скорости гидрирования. При этом увеличение содержания в катализаторе хлорного железа в большей мере подавляет способность катализатора гидрировать кольцо, чем восстанавливать альдегидную группу.

Брай и Адамс⁶² исследовали возможность селективного гидрирования фурилакролеина на платиновом катализаторе при обыкновенной температуре и давлении 2—3 атм. Добавление к платине солей железа и ацетата цинка не только увеличивало ее активность, но и придавало ей свойства, благоприятствующие избирательной гидрогенизации фурилакролеина. Прерывая гидрирование после поглощения определенного количества водорода, авторы получали продукты с различной степенью насыщенности. Они установили, что при гидрировании фурилакролеина происходят следующие превращения: сначала восстанавливается альдегидная группа, и фурилакролеин (I) превращается в фурилаллиловый спирт (II), последний подвергается превращению в двух направлениях: гидрируется олефиновая связь в боковой цепи с образованием фурилпропилового спирта (III) и гидрируются двойные связи в фурановом цикле, затем образуется тетрагидрофурилаллиловый спирт (IV), но в значительно меньшем количестве, чем фурилпропиловый спирт; это показывает, что способность к восстановлению у олефиновой связи в боковой цепи выше, чем у двойных связей в фурановом кольце. Фурилпропиловый спирт при дальнейшем восстановлении превращается главным образом в тетрагидрофурилпропиловый спирт (V) и в небольшой степени подвергается гидрогенолизу с образованием гептандиола 1,4 (VI):



Таким образом, реакции гидрирования различных связей в фурилакролеине на платиновом катализаторе, промотированном солями железа и цинка, по легкости их протекания можно расположить в следующем порядке: 1) гидрирование C=O-связи в боковой цепи; 2) гидрирование C=C-связи в боковой цепи; 3) гидрирование C=C-связей в фурановом цикле; 4) разрыв C—O-связи в фурановом цикле.

Мы можем теперь сделать некоторые общие выводы, основываясь на экспериментальных данных, полученных при гидрировании фурановых кетонов и альдегидов на платиновых катализаторах.

Кауфман и Адамс при гидрировании фурфурола в присутствии платинового катализатора, промотированного хлорным железом, показали, что сначала образуется фуриловый спирт, который при дальнейшем гидрировании дает смесь тетрагидрофурилового спирта, пентандиола-1,2 и пентандиола-1,5. Поскольку фуриловый спирт после поглощения одного моля водорода получается с количественным выходом, то очевидно, что при гидрировании фурфурола в первую очередь происходит восстановление карбонильной группы, а затем гидрирование двойных связей и гидрогенолиз C—O-связей в цикле. Однако эти же авторы при гидрировании фурфурилиденакетона и фурфурилиденакетофенона на том же катализаторе получили тетрагидрофурановые кетоны, т. е. соединения, содержащие тетрагидрофурановый цикл и неизмененную карбонильную группу. Очевидно в этом случае последовательность реакций была другой, чем при гидрировании фурфурола, поскольку тетрагидрофурановые кетоны могли образоваться в результате гидрирования фуранового цикла до восстановления карбонильной группы. С другой стороны, Альдер и Шмидт показали, что при гидрировании фурановых кетонов, например (5-метилфурфурил)-акетона, на катализаторе Адамса гидрогенолиз фуранового цикла протекает до восстановления карбонильной группы. Эти факты показывают, что относительная легкость гидрирования карбонильной группы и фуранового кольца зависит от химического строения гидрируемых соединений.

Роль катализатора как основного фактора, определяющего селективность гидрирования, особенно ярко видна, если сравнивать результаты гидрирования фурфурилиденакетона и фурилакролеина, поскольку оба эти соединения содержат одинаковую систему олефиновой и карбонильной связей в боковой цепи.

В условиях парофазного гидрирования платиновые катализаторы проводят гидрогенолиз фуранового цикла также до восстановления

карбонильной группы. Например, как уже указывалось выше, 2-метил-5-ацетилфуран при гидрировании в паровой фазе на платинированном угле или асбесте дает при гидрогенолизе фуранового цикла сначала гептандион-2,6. Однако благодаря тому, что карбонильная группа в 2-метил-5-ацетилфуране расположена рядом с фурановым циклом, одновременно протекает и другая первичная реакция — восстановление $C=O$ -группы в группу CH_2 . Условием избирательного восстановления $C=O$ -группы, расположенной рядом с фурановым кольцом, является гидрирование в паровой фазе на медных катализаторах (скелетная медь, хромит меди). В этих условиях фурфурол гладко превращается в сильван⁴⁷, а 2-метил-5-ацетилфуран — в 2-метил-5-этилфуран⁵⁶. Селективное гидрирование олефиновой связи в непредельных фурановых кетонах и альдегидах возможно на различных катализаторах. Так, Альдер и Шмидт нашли, что в молекуле 5-метилфурфурилidenacetofенона в присутствии Pd при 25° гидрируется только олефиновая связь, а карбонильная группа и фурановое кольцо остаются незатронутыми⁵⁵. Так же действует скелетный $Cu-Al$ -катализатор, на котором различные фурфурилidenкетоны гидрировались в соответствующие предельные кетоны при $30-40^\circ$ с выходами $70-85\%$ ⁶³. При более высокой температуре ($120-140^\circ$) фурфурилidenкетоны гидрировались на скелетном $Cu-Al$ в соответствующие фурановые спирты с выходами соответственно $75-85$ и $90-95\%$ ⁵⁶.

Гидрированию фурановых непредельных кетонов и альдегидов на никелевых катализаторах посвящены многочисленные исследования*. Мы остановимся только на главнейших работах.

Бурдик и Адкинс⁶⁴ провели подробное исследование гидрирования фурилакролеина и некоторых продуктов его частичного восстановления на медно-хромовом и никелевом катализаторах (никель на кизельгуре и никель Ренея) в жидкой фазе при давлении водорода $100-200$ атм.

Никель Ренея оказался активным катализатором при невысокой температуре для гидрирования олефиновой связи в боковой цепи. Фурилакролеин в присутствии этого катализатора при 23° превращался в фурилпропионовый альдегид с выходом 46% . Повышение температуры гидрирования до 160° приводило к образованию тетрагидрофурилпропилового спирта с выходом 65% . Следовательно, при повышенной температуре никель Ренея оказывается эффективным катализатором гидрирования $C=C$ -связей фуранового кольца. Меднохромовый катализатор мало активен для гидрирования фуранового кольца, но оказывается весьма эффективным в разрыве эфирной связи в цикле. При невысоких температурах медно-хромовый катализатор активен в гидрировании олефиновой и карбонильной связей в боковой цепи без затрагивания кольца. Фурилакролеин в присутствии хромита меди при $120-175^\circ$ давал фурилпропиловый спирт с выходом 72% . Таким образом, при этой температуре гидрировалась олефиновая связь и альдегидная группа, кольцо же оставалось незатронутым. При 200° кольцо фурилакролеина расщеплялось по связям $C-O$ с образованием гептандиола-1,4 (выход 29%) и гептандиола-1,7 (выход 20%).

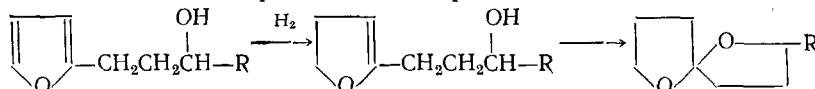
Никель Ренея оказался также весьма активен в отношении разрыва $C-C$ -связей в первичных спиртах. Тетрагидрофурилпропиловый спирт на никеле Ренея при 250° претерпел расщепление $C-C$ -связи в боковой цепи, что привело к образованию α -этилтетрагидрофурана (выход 60%) и α -пропилтетрагидрофурана (выход 1%). В этих же условиях

* См. монографию Dunlop и Peters «The Furans», New York, 1953.

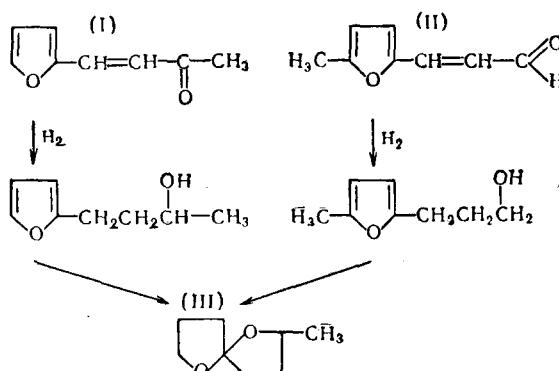
гептандиол-1,4 превращался в гексанол-3 (выход 66%), а гептандиол-1,7 — в *n*-пентан с выходом 21%.

Никель на кизельгуре, так же как и никель Ренея, оказался хорошим катализатором гидрирования фуранового кольца. Он обнаружил также наибольшую эффективность в превращении фурилакролеина в 1,6-диоксаспиро(4,4)нонан, полученный при 160° с выходом 33%.

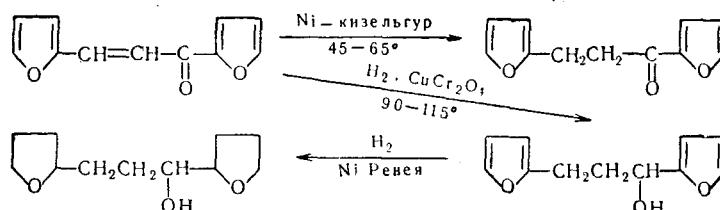
Бурдик и Адкинс считали, что только γ -фурилпропионовый альдегид может превращаться в спиран, а 3-фурилпропанол-1 дает только следы этого соединения. Однако это не было подтверждено в дальнейшем. Александр и другие⁶⁵ установили, что 1,6-диоксаспиро(4,4)нонан и 2-метил-1,6-диоксаспиро(4,4)нонан образуются при гидрировании соответственно 3-фурилпропанола-1 и 3-фурилбутанола-1 в присутствии никеля на кизельгуре при 70—125°. Спирановые соединения были получены также при гидрировании фурфураль-ацетона и дифурфураль-ацетона на медно-хромовом катализаторе⁶⁶. Основываясь на этих фактах, Александр с сотрудниками пришли к выводу, что образование спиранов является общей реакцией при гидрировании γ -фурилалканолов на хромите меди или никеле на кизельгуре. Авторы предложили следующий механизм образования спиранов:



Структура спиранов, получающихся при гидрировании γ -фурилалканолов, была доказана исследованиями Фарлоу, Бурдика и Адкинса⁶⁷, а также Пономарева с сотрудниками⁶⁸. Последние показали, что при гидрировании фурфурилиденацетона (I) и (5-метилфурил)акролеина (II) получается один и тот же 2-метил-1,6-диоксаспиро(4,4)нонан (III), как это видно из приведенной схемы:



Александр и Смит⁶⁹ исследовали гидрирование фураль-ацетофурана в присутствии никеля Ренея, никеля на кизельгуре и хромита меди. Результаты, полученные ими, подтверждают выводы, к которым ранее пришли Бурдик и Адкинс⁵² при гидрировании фурилакролеина:



При невысоких температурах (20—60°) на никеле Ренея и никеле на кизельгуре происходит гидрирование только олефиновой связи в боковой цепи; при температурах выше 100° (130—160°) эти катализаторы способствуют полному восстановлению C=C и C=O-связей в боковой цепи и гидрированию двойных связей в цикле. Меднохромовый катализатор, в отличие от никеля Ренея и никеля на кизельгуре, не обнаруживает сколько-нибудь заметной активности в реакции гидрогенизации двойных связей в цикле.

Большое число производных фурана, содержащих в молекуле один или два фурановых цикла, а также олефиновые и карбонильные связи в боковой цепи, получалось конденсацией фурфурола, фурилакролеина и ацетилфурана с различными альдегидами, кетонами и сложными эфирами. Было показано, что при гидрировании этих соединений на никеле Ренея при 170—180° и 125—250 атм получаются производные тетрагидрофурана (сложные эфиры или спирты) с выходами до 90%⁷⁰, а в присутствии хромита меди при 110—135° происходит гидрирование только олефиновой связи и карбонильной группы в боковой цепи и образуются соответствующие фурановые спирты⁷¹. Последние при гидрировании на никеле, отложенном на кизельгуре, превращаются в тетрагидрофурановые спирты с выходом до 75% и спирраны — гомологи 1,6-диоксаспиро(4,4) nonана⁷¹.

Баландин и Пономарев⁷² применили мультиплетную теорию для определения последовательности реакций гидрогенизации фурановых соединений на никелевом катализаторе. Авторы рассчитали значения энергий образования промежуточных мультиплетных комплексов (E^1) из исходных веществ и катализатора, пользуясь дублетной схемой реакции:

1. Гидрогенизация олефиновой связи	— 2,9
2. Гидрогенизация карбонильной связи	— 10,1
3. Гидрогенизация первой двойной связи в фурановом цикле	— 10,9
4. Гидрогенолиз эфирной связи в фурановом цикле	— 11,8
5. Образование спиррана из фуранового спирта	— 15,8
6. Гидрогенолиз углерод-кислородной связи	— 16,8
7. Гидрогенолиз углерод-углеродной связи	— 48,4

Поскольку энергия активации $E = -\frac{3}{4} E^1$, то, очевидно, приведенный порядок реакций указывает на относительную легкость их протекания на никелевом катализаторе. Легче, т. е. при более низкой температуре, будут протекать те реакции, для которых E^1 имеет наибольшую величину, следовательно, при гидрировании фурановых соединений на никелевом катализаторе реакции должны протекать в той последовательности, в какой они располагаются по убывающим значениям E^1 . Однако, вследствие близости значений E^1 для реакций 2, 3 и 4, можно ожидать, что некоторые из них будут протекать параллельно или даже в обратном порядке. Действительно, эксперимент показывает^{73, 74}, что в некоторых случаях гидрогенизация C=C-связей в фурановом цикле на никелевом катализаторе может предшествовать восстановлению карбонильной группы в боковой цепи. С другой стороны, реакция гидрогенолиза C=O-связей в фурановом цикле на никелевом катализаторе протекает ранее гидрогенизации двойных связей в цикле. Необходимо отметить, что пока не найдено катализатора, который бы гидрировал фурановый цикл прежде, чем произойдет восстановление альдегидной группы и превращал бы, например, фурфурол в тетрагидрофурфурол. Однако в случае кетонов гидрирование двойных связей в фурановом цикле на некоторых никелевых катализаторах может проходить ранее

восстановления карбонильной группы, в результате чего образуются кетоны ряда тетрагидрофурана. Таким образом, утверждение авторов⁷² о том, что при гидрировании фурановых соединений влияние заместителей не играет решающей роли, не может быть безоговорочно принято. Авторы показали, что последовательность реакций гидрирования фурановых соединений зависит от природы катализатора. Так, теория объясняет, почему над медью гидрогенолиз C—O-связи в фурановом цикле происходит легче, чем гидрирование C=C-связей в кольце. В общем, согласие теоретических расчетов, основанных на мультиплетной теории, с экспериментом можно считать вполне удовлетворительным (особенно для условий жидкофазного гидрирования), если иметь в виду, что выводы теории относятся к никелевому катализатору с некоторыми средними свойствами.

4. Гидрирование фурановых соединений, содержащих в боковой цепи гидроксильную и амино-группу

Как было показано выше, простейший представитель фурановых спиртов — фуриловый спирт легко получается гидрированием фурфуrola на различных катализаторах. Синтез других фурановых спиртов, содержащих гидроксильную группу рядом с фурановым кольцом, осуществляется путем гидрирования α -ацилфуранов или посредством реакции Гриньяра из фурфуrola и галоидных алкилов. Другую, легко доступную группу фурановых спиртов представляют фурановые спирты, у которых гидроксильная группа находится в положении 3 по отношению к фурановому ядру. Фурановые спирты такого строения получаются гидрированием фурилакролеинов и фурфурилidenкетонов в жидкой фазе на медных катализаторах (см. выше).

Относительно фурановых спиртов проблема гидрирования сводилась в первую очередь к отысканию условий, при которых происходило бы превращение их в тетрагидрофурановые спирты. Для этой цели оказываются пригодными те же катализаторы, которые применяются для гидрирования гомологов фурана. Дури⁷⁵ гидрировал этилфурилкарбинол на никелевом катализаторе при 175° и получил в качестве основного продукта этилтетрагидрофурилкарбинол.

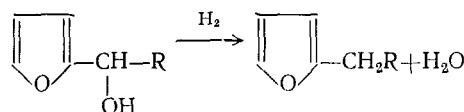
Пирс и Адамс⁷⁶ восстанавливали этил- и бутилфурилкарбинолы в присутствии платиновой черни (полученной из PtO₂) при обыкновенной температуре и давлении водорода 1—2 атм. Продукты гидрирования этилфурилкарбинола состояли из гептанола-3, этилтетрагидрофурилкарбинола и гептандиола-3,4; из катализата, полученного при гидрировании бутилфурилкарбинола, были выделены дибутилкарбинол, бутилтетрагидрофурилкарбинол, нонандиол-4,5 и нонандиол-1,5. Таким образом, исследованные Пирсом и Адамсом алкилфурилкарбинолы, кроме их тетрагидропроизводных, давали в результате гидрирования продукты размыкания фуранового кольца.

Поль⁷⁷ исследовал гидрирование фурилового спирта, метил-, этил-пропил- и фенилфурилкарбинолов и нашел, что в зависимости от природы катализатора и температуры, при гидрировании этих соединений образуются алкилтетрагидрофурилкарбинолы, 1,5- и 4,5-диолы, а также другие продукты (фураны, карбинолы, углеводороды). Им были исследованы платиновые катализаторы, коллоидальный палладий, хромит меди, восстановленный никель, никель на кизельгуре и никель Ренея. Лучшим катализатором гидрирования кольца оказался никель Ренея, активный уже при невысокой температуре (50—80°). Производные тетрагидрофурана были получены на нем с выходом 90—100%.

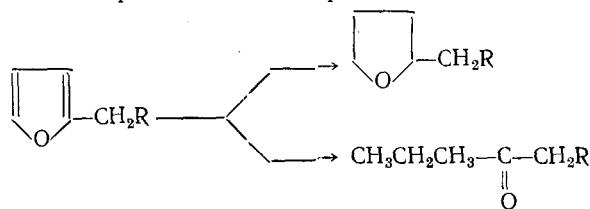
В 1932 г. Коннор и Адкинс³⁸ опубликовали результаты гидрирования фурилового и тетрагидрофурилового спиртов на меднохромовом и никелевом катализаторах. Фуриловый спирт на хромите меди при 200—250° в небольшой степени гидрируется в тетрагидрофуриловый спирт. Основная же реакция в этих условиях — гидрогенолиз цикла по связям C—O, в результате чего были получены пентандиол-1,2 (14%) и пентандиол-1,5 (15%), а также сильван (20%) и пентанол-1 (10%). Наоборот, на никелевом катализаторе фуриловый спирт гидрировался в тетрагидрофуриловый с высокими выходами. Авторы установили, что, в противоположность фуриловому спирту, тетрагидрофуриловый спирт значительно более прочен в отношении гидрогенолиза цикла. На хромите меди тетрагидрофуриловый спирт после гидрирования в течение 11 часов дал тетрагидросильван и воду (5%), а также пентандиол-1,5; ~77% тетрагидрофурилового спирта осталось непревращенным. Подвергаясь гидрогенолизу в небольшой степени, тетрагидрофуриловый спирт давал почти исключительно пентандиол-1,5, тогда как фуриловый спирт в этих же условиях превращался в смесь почти равных количеств пентандиола-1,2 и пентандиола-1,5. Отсюда следует, что фурановый цикл подвергается гидрогенолизу значительно легче и иным образом, чем цикл тетрагидрофурана.

Сделаем некоторые выводы. Никелевые катализаторы, в особенности никель Ренея, оказались весьма эффективными при гидрировании фурановых спиртов в тетрагидрофурановые. На платиновом катализаторе, промотированном солями железа, гидрирование фурилового спирта³ и алкилфурилкарбинолов²¹ идет также главным образом в сторону образования соответствующих тетрагидропроизводных. Однако этот катализатор даже при низких температурах способствует гидрогенолизу фуранового цикла по одной или обеим эфирным связям, в результате чего образуются алкандиолы и алканолы. Эта последняя реакция особенно легко протекает на медных катализаторах, в частности на хромите меди. Весьма интересные особенности обнаруживаются при гидрировании фурановых спиртов в паровой фазе. В этих условиях спирты, содержащие гидроксильную группу в положении 1 или 3 по отношению к фурановому ядру, подвергаются совершенно различным превращениям.

1. Алкилфурилкарбинолы при гидрировании в паровой фазе при 200—250° на Pd—C, Ni—ZnO и скелетных Pd—Al, Cu—Al и Ni—Zn-катализаторах восстанавливаются в α -алкилфураны с выходами 60—95%^{56, 78-80}:



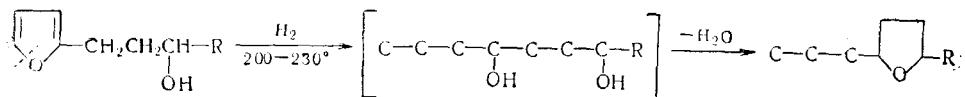
Кроме алкилфуранов как основных продуктов реакции при этом в небольших количествах образуются соответствующие α -алкилтетрагидрофураны и алифатические кетоны. Эти соединения, выходы которых увеличиваются с уменьшением скорости прохождения алкилфурилкарбинолов через катализатор, получаются как вторичные продукты реакций гидрогенолиза и гидрогенализации образовавшихся алкилфуранов:



Способность связи между атомом углерода и гидроксильной группой в алкилфурилкарбинолах легко расщепляться под действием водорода на катализаторе — специфическое свойство данного типа соединений, зависящее от наличия фуранового цикла по соседству с гидроксильной группой. Алкилтетрагидрофурилкарбинолы совершенно не восстанавливаются в тех условиях, при которых восстанавливаются алкилфурилкарбинолы. Метилтетрагидрофурилкарбинол над палладированным углем оставался без изменений⁷⁸ в тех условиях, при которых происходило восстановление гидроксильной группы метилфурилкарбинола.

Таким образом, ароматическая система фуранового цикла оказывает такое же действие на прочность связи между атомом углерода и гидроксильной группой, находящейся по соседству с фурановым кольцом, как и бензольное ядро⁸¹.

2. Фурановые спирты, имеющие гидроксильную группу в положении 3 относительно фуранового ядра, при гидрировании в паровой фазе на платиновом катализаторе при 200—230° превращаются в гомологи тетрагидрофурана^{82, 83}.



Реакция состоит из двух последовательных стадий: гидрогенолиза фуранового цикла с образованием 1,4-алкандиолов и внутримолекулярной циклизации последних с выделением воды в гомологи тетрагидрофурана. Образованию 1,4-алкандиолов как промежуточных соединений благоприятствует пониженная температура. Наибольшие выходы тетрагидрофуранов получаются при 200—230°. От катализатора требуется, чтобы он был активен в проведении гидрогенолиза фуранового цикла при невысоких температурах. Поэтому, кроме платины, могут быть использованы и другие катализаторы, например, скелетные Cu—Al и Ni—Zn. Строение образующихся гомологов тетрагидрофурана определяется в конечном счете строением алифатических оксосоединений, с которыми фурфурол вступает в конденсацию. Из фурфурола и алифатических альдегидов последовательно получаются α -алкил- β -фурилакролеины, 1-фурил-2-алкилпропанолы-3 и, наконец, 2-пропил-4-алкилтетрагидрофураны. 2-Пропил-5-алкилтетрагидрофураны получаются при гидрировании 1-фурилалканолов-3 — продуктов восстановления фурфурилidenкетонов. Метод катализитического синтеза гомологов тетрагидрофурана позволяет получать и триалкилтетрагидрофураны, если в конденсацию с фурфуролом ввести кетоны типа RCH_2COCH_2R' . Дальнейшее расширение границ применимости этого метода может идти по пути использования вместо фурфурола других фурановых карбонильных соединений, например, α -ацилфуранов.

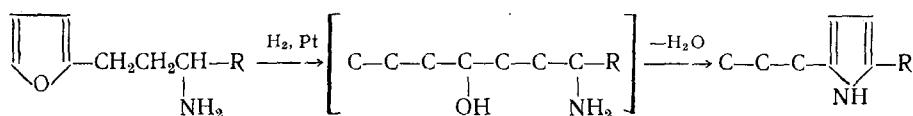
* * *

Амины фуранового ряда получаются из фурановых кетонов или методом восстановительного аминирования или путем превращения кетонов в оксимы с последующим восстановлением последних в амины.

Следовательно, практически доступными являются фурановые амины такого строения, у которых амино-группа в боковой цепи занимает положение 1 или 3 относительно фуранового ядра (соответственно такому же строению фурановых кетонов). Среди фурановых аминов с амино-группой в положении 1 довольно подробно было исследовано гидрирование фурфуриламина. В одной из ранних работ⁸⁴ было установлено, что окись платины является катализатором, эффективным как в отношении гидрирования фуранового цикла в фурфуриламине, так и в отношении гидрогенолиза образовавшегося тетрагидрофуранового ядра. Фурфуриламин в присутствии PtO₂ в жидкой фазе при комнатной температуре и давлении водорода 1,5–2 атм гладко гидрируется в тетрагидрофурфуриламин. Дальнейшее гидрирование приводит к раскрытию тетрагидрофуранового цикла главным образом по С—О-связи, соседней с боковым заместителем, в результате чего образуется ϵ -оксиамиламин. В аналогичных условиях фурилпропиламин дает тетрагидрофурилпропиламин с выходом 88–89%, а при дальнейшем гидрировании превращается в η -гидроксигептиламин — продукт гидрогенолиза тетрагидрофурилпропиламина по эфирной связи, смежной с боковым заместителем^{85, 86}.

Удовлетворительным катализатором гидрирования фуранового цикла в фурфуриламине оказался палладий, отложенный на угле. В присутствии этого катализатора в растворе ледяной уксусной кислоты тетрагидрофурфуриламин получался с выходом $\sim 75\%$ ⁸⁷. Вильямс нашел, что на скорость и направление гидрирования фурановых азотсодержащих соединений, кроме катализатора, влияет природа растворителя⁸⁸. Фурановые амины более сложного строения, именно 2,5-фурандипропиламин и 2,5-бис-(3-аминобутил)-фуран были прогидрированы в растворе диоксана на Ru—C при 120–160° в соответствующие тетрагидрофурановые амины с выходами 80–87%⁸⁹. Авторы этой работы указывают, что на никеле Ренея выходы тетрагидрофурановых аминов ниже, чем на Ru—C, так как на никеле в большей степени проходит гидрогенолиз фуранового цикла. Эти не вполне удовлетворительные свойства никелевого катализатора были отмечены также в работе Пономарева с сотрудниками, которым удалось прогидрировать достаточно гладко на никеле Ренея не сами фурановые амины, а их N-ацетильные производные⁹⁰.

Гидрирование фурановых аминов в паровой фазе изучено еще далеко недостаточно, однако те результаты, которые уже получены, открывают возможности синтеза гетероциклических азотсодержащих соединений из фурановых аминов. Было исследовано гидрирование 1-фурил-3-аминоалканов в системе проточного типа на Pt—C при 200–210°. В результате реакции были получены 2-пропил-5-алкилпирролидины с выходами 70–80%⁹¹. Реакция протекает по схеме:



Следует подчеркнуть, что превращение 1-фурил-3-аминоалканов в гомологи пирролидина и 1-фурилалканолов-3 в гомологии тетрагидрофурана (см. выше) представляет реакции одного и того же типа, которые можно охарактеризовать следующим образом: если в боковой цепи фу-

ранового соединения содержатся функциональные группы, способные взаимодействовать с гидроксилом или карбонилом, возникающими при гидрогенолизе фуранового ядра, и если образующиеся в результате гидрогенолиза кольца бифункциональные алифатические соединения относятся к γ -ряду, то гидрирование таких фурановых соединений в паровой фазе приводит к образованию новых пятичленных гетероциклов. Нетрудно видеть, что к этому типу относится также рассмотренное выше превращение 2-алкил-б-ацилфуранов в 2,6-диалкилтетрагидропираны. В этом случае промежуточно образующиеся алифатические бифункциональные соединения относятся к δ -ряду и дают в результате внутримолекулярной циклизации шестичленные гетероциклы.

В заключение остановимся на вопросах кинетики гидрирования фурановых соединений.

Пирс и Паркс⁹² исследовали влияние температуры на скорость восстановления фурфурова в присутствии платиновой черни. Авторы нашли, что скорость восстановления растет вместе с повышением температуры от 0 до 40°, проходит через максимум и падает при дальнейшем повышении температуры до 60°. Причина этого заключается в более быстрой потере катализатором активности при 60°. Продуктом гидрирования фурфурова был только фуриловый спирт.

Смит и Фуцек³⁷ изучили кинетику гидрирования фурана, сильвана, 2,5-диметилфурана, фурфурова, фурилового спирта, пирослизевой кислоты и дibenзофурана в растворе уксусной кислоты на платиновом катализаторе Адамса. Ими было найдено, что 1) гидрирование фурановых соединений — реакция первого порядка по отношению к водороду и реакция нулевого порядка относительно гидрируемых веществ; 2) скорость реакции прямо пропорциональна количеству взятого в реакцию катализатора; 3) константы скорости и энергии активации реакции гидрирования фурановых соединений выше соответствующих величин для реакции гидрогенизации аналогичных соединений бензольного ряда. Авторы установили, что гидрогенолиз цикла по углеродкислородным связям — основная реакция при гидрировании фурановых соединений. При этом, в зависимости от характера боковой группы, расщеплению подвергается или C—O-связь 1,2 или C—O-связь 1,5. Так, гидрогенолиз пирослизевой кислоты проходит по C—O-связи 1,2, в результате чего получалась δ -гидроксивалериановая кислота, а сильван и фуриловый спирт претерпевали гидрогенолиз по C—O-связи 1,5, что приводило к образованию соответственно пентанола-2 (выход 80—90%) и пентандиола-1,2 с почти количественным выходом. Из продуктов гидрирования сильвана и пирослизевой кислоты были выделены также небольшие количества тетрагидрсильвана и тетрагидропирослизевой кислоты.

Фуран и 2,5-диметилфуран в результате гидрирования давали только бутанол-1 и гексанол-2. В отличие от всех этих соединений, фурановый цикл в дibenзофуране не подвергался гидрогенолизу, так как единственным продуктом гидрирования дibenзофурана был дициклогексиленоксид. Авторы получили экспериментальное доказательство того, что производные тетрагидрофурана не являются промежуточными соединениями при образовании продуктов гидрогенолиза цикла. Тетрагидрофуран, подвергнутый гидрированию в условиях, при которых из фурана количественно получался бутанол-1, остался без изменения. На основании этого, а также некоторых других фактов, авторы пришли к выводу, что при гидрировании фурановых соединений на платиновом катализаторе проходят две параллельные реакции: гидрирование цикла с образованием тетрагидропроизводных и гидрогенолиз цикла с образованием соединений с открытой цепью.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Padoa, U. Ponti, Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5), **15**, 11, 610 (1906); С., 1907, I, 570.
2. A. Bourguignon, Bull. soc. chim. Belg., **22**, 87 (1908).
3. W. Kaufmann, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., **45**, 3029 (1923).
4. L. Covert, H. Adkins, Там же, **54**, 4116 (1932).
5. J. Cloke, O. Ayers, Там же, **56**, 2144 (1934).
6. H. Adkins, R. Соппог, Там же, **53**, 1091 (1931).
7. W. Lazier, Англ. пат. 428940 (1933); С., 1936, I, 886.
8. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин, ДАН, **2**, 60 (1933).
9. Н. И. Шуйкин, Е. М. Чиликина, ЖОХ, **6**, 279 (1936).
10. D. Stagg, R. Nixon, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1595 (1934).
11. Н. И. Шуйкин, В. И. Никифоров, П. А. Столярова, ЖОХ, **7**, 1501 (1937).
12. Н. И. Шуйкин, Е. В. Шемастина, Е. Д. Черкасова, ЖОХ, **8**, 674 (1938).
13. Н. И. Шуйкин, В. В. Дайбер, Изв. АН СССР, ОХН, **1941**, 121.
14. Н. И. Шуйкин, А. А. Абрамов, Н. И. Инихов, Уч. Зап. МГУ, **1941**, вып. 71, 203.
15. Ю. К. Юрьев, И. П. Грагеров, ЖОХ, **19**, 726 (1949).
16. Ю. К. Юрьев, Е. Г. Вендельштейн, ЖОХ, **21**, 264 (1951).
17. Ю. К. Юрьев, Г. Я. Кондратьева, А. И. Карташевский, ЖОХ, **22**, 513 (1952).
18. Н. И. Шуйкин, В. И. Бунина, ЖОХ, **8**, 669 (1938).
19. L. Burnette, Iowa State Coll. J. Sci., **19**, 910 (1944); С. А., **39**, 831 (1945).
20. R. Paul, Bull. soc. chim. France (5), **5**, 1053 (1938).
21. Ю. К. Юрьев, Х. М. Миначев, Г. А. Самурская, ЖОХ, **9**, 1710 (1939).
22. M. Katsuno, J. Soc. chem. Ind. Japan, **46**, 1028 (1943); С. А., **42**, 7286 (1948).
23. G. Boles, Венгер. пат. 132763 (1944); С. А., **43**, 4301 (1949).
24. J. Времпег, Англ. пат. 586222 (1947); С. А., **41**, 6892 (1947).
25. J. Времпег, D. Jones, R. Coats, Англ. пат. 634080 (1950); С. А., **44**, 788 (1950).
26. C. Wilson, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1313 (1948).
27. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН **116**, 621 (1957).
28. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, Тянь-Син-хуа, ДАН, **116**, 808 (1957).
29. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, **125**, 345 (1959).
30. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, Х. М. Миначев, ЖОХ, **29**, 2969 (1959).
31. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ЖОХ, **29**, 3627 (1959).
32. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ЖОХ, **29**, 1093 (1959).
33. J. Времпег, F. Starkey, D. Dowden, Англ. пат. 596880 (1948); С. А., **42**, 4203 (1948).
34. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, **131**, 1117 (1960).
35. Н. И. Шуйкин, В. А. Тулупов, И. Ф. Бельский, ЖОХ, **25**, 1175 (1955).
36. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 309.
37. H. Smith, J. Fuzek, J. Am. Chem. Soc., **71**, 415 (1949).
38. R. Соппог, H. Adkins, Там же, **54**, 4678 (1932).
39. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, **120**, 548 (1958).
40. К. С. Топчиев, ДАН, **19**, 497 (1938).
41. C. W. Bradleу, Iowa State Coll. J. Sci., **12**, 108 (1937); С. А., **32**, 2531 (1938).
42. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, Р. А. Караканов, ДАН, **122**, 625 (1958).
43. H. Wienhaus, Ber., **53**, 1656 (1920).
44. H. Pringsheim, H. Noth, Ber., **53**, 114 (1920).
45. S. Komatsu, M. Masumoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **5**, 241 (1930); С., **1930**, II, 2865.
46. W. Schoeller, H. Iordan, Герм. пат. 555405 (1930); С., **1932**, II, 1971.
47. L. Schniepp, H. Geller, R. Korrif, J. Am. Chem. Soc., **69**, 672 (1947).
48. G. Natta, R. Rigamondi, E. Beati, Chim. et ind., **23**, 117 (1941); С. А., **35**, 5488 (1941).
49. J. Времпег, R. Keeys, J. Chem. Soc., **1947**, 1068.
50. J. Времпег, R. Keeys, D. Jones, Англ. пат. 634079 (1950); С. А., **44**, 6886 (1950).
51. F. Starkey, J. Времпег, Англ. пат. 627293 (1949); С. А., **44**, 2564 (1950).
52. J. Mizuguchi, M. Iwase, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **46**, 1037 (1943); С. А., **42**, 6353 (1948).
53. M. Stewart, Ам. пат. 2400959 (1946); С. А., **40**, 4860 (1946).
54. B. Howk, Ам. пат. 2487054 (1949); С. А., **44**, 3029 (1950).
55. K. Alder, C. Schmidt, Ber., **76**, 183 (1943).
56. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ЖОХ, **29**, 442 (1959); ДАН, **131**, 109 (1960).
57. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, **127**, 359 (1959).

58. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, Г. К. Василевская, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 363.
59. И. Ф. Бельский, Н. И. Шуйкин, Г. К. Василевская, ДАН, 136, 591 (1961).
60. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, Г. К. Василевская, ДАН, 132, 861 (1960).
61. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, Lib. Ann., 625, 66 (1959).
62. R. Gray, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 49, 2101 (1927).
63. А. А. Пономарев, А. В. Финкельштейн, З. М. Кузьмина, ЖОХ, 30, 564 (1960).
64. H. Burdick, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 56, 438 (1934).
65. K. Alexander, L. Hafner, L. Schniepp, Там же, 73, 2725 (1951).
66. K. Alexander, L. Hafner, G. Smith, L. Schniepp, Там же, 72, 5506 (1950).
67. M. Farlow, H. Burdick, H. Adkins, Там же, 56, 2498 (1934).
68. А. А. Пономарев, В. А. Афанасьев, Н. И. Курочкин, ЖОХ, 23, 1426 (1953).
69. K. Alexander, G. Smith, J. Am. Chem. Soc., 71, 735 (1949).
70. A. Hinz, G. Meuer, G. Schücking, Вег., 76, 676 (1943).
71. А. А. Пономарев, З. В. Тиль, И. Маркушина, К. С. Сапунар, ДАН, 93, 297 (1953).
72. А. А. Баландин, А. А. Пономарев, ЖОХ, 26, 1146 (1956).
73. Ам. пат. 1903850 (1927); С., 1933, II, 281.
74. H. Wienhaus, H. Leonhardt, С., 1930, I, 224.
75. M. R. Douris, С. р., 157, 722 (1913).
76. J. Pierce, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 47, 1098 (1925).
77. R. Paul, Bull. soc. chim. (5), 4, 846 (1937).
78. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, 117, 95 (1957).
79. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 506.
80. N. I. Schuikin, I. F. Belsky, Вег., 5, 948 (1958).
81. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ЖОХ, 29, 875 (1959).
82. И. Ф. Бельский, Н. И. Шуйкин, ДАН, 128, 945 (1959).
83. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, 137, 622 (1961).
84. S. Keimatsu, R. Takamoto, J. Pharm. Soc. Japan, 54, 73 (1927); С., 1927, II, 1029.
85. R. Takamoto, T. Hirohashi, J. Pharm. Soc. Japan, 48, 446 (1928); С. А., 22, 3409 (1928).
86. R. Takamoto, J. Pharm. Soc. Japan, 48, 686 (1928); С. А., 23, 387 (1929).
87. N. Williams, Вег., 60, 2509 (1927).
88. Н. В. Вильямс, ДАН, 1930, А, 523.
89. I. D. Webb, G. T. Borcherdt, J. Am. Chem. Soc., 73, 752 (1951).
90. А. А. Пономарев, Н. П. Масленникова, А. П. Кривенько, ЖОХ, 31, 958 (1961).
91. И. Ф. Бельский, Н. И. Шуйкин, ДАН, 137, 331 (1961).
92. J. Pierce, C. Parks, J. Am. Chem. Soc., 51, 3384 (1929).

Институт органической химии
АН СССР
им. Н. Д. Зелинского