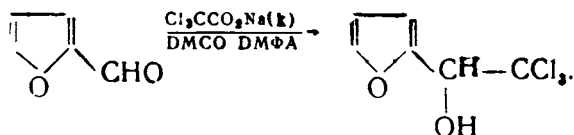


УДК 547.723+222

(2-ФУРИЛ) ТРИХЛОРМЕТИЛКАРБИНОЛ

Известные реагенты трихлорметилирования алифатических альдегидов и кетонов, а также ароматических альдегидов (KOH:CHCl₃ [1], трихлоруксусная кислота:DMCO [2]) приводящие к продуктам трихлорметилирования по карбонильной группе—трихлорметилкарбинолам, не пригодны для фурфурола и его производных. В системе KOH:CHCl₃ фурфурол дает продукты окислительно-восстановительной реакции Каннищаро—фурфуриловый спирт и фуран-2-карбоновую кислоту. Целевой (2-фурил)трихлорметилкарбинол образуется в следовых количествах (1—3%). Применение же системы трихлоруксусная кислота:DMCO приводит к расщеплению фуранового цикла и осмолению.

Нами найдено, что калиевые или натриевые соли трихлоруксусной кислоты в среде апротонных растворителей DMCO или DMФА с препаративными выходами образуют (2-фурил)трихлорметилкарбинол. Трихлорметилирование фурфурола указанной системой приводит к желаемым результатам благодаря значительной сольватации катионов (Na, K), что способствует образованию малосольватированных трихлорметиланионов, при этом среда остается нейтральной по отношению к фурфуролу.



Выходы (2-фурил)трихлорметилкарбинола в зависимости от продолжительности реакции, температуры, растворителя и применяемой соли приведены в таблице.

К раствору 0,2 моля фурфурола в 100 мл DMCO (DMФА) медленно добавляли 0,234 моля натриевой (калиевой) соли трихлоруксусной кислоты и нагревали при 40 и 60°C 35—90 мин. После охлаждения реакционную смесь выливали на ледяную воду, экстрагировали хлороформом, сушили сульфатом натрия, растворитель отгоняли, остаток перегоняли в вакууме и получали (2-фурил)трихлорметилкарбинол. Т. кип. 110°C/3 мм, $p_{20}^0 = 1,5310$, Rf 0,6 (ацетон-бензол=1:1). Спектр ИМР, б, м. д.: 6,03—6,24 м (3 Н_{фур}), 5,05 с (1Н, СН), 7,13с (1Н, ОН). Прибор Tesla-100, внутренний стандарт ГМДС.

Зависимость выхода (2-фурил)трихлорметилкарбинола от продолжительности реакции, температуры, растворителя и применяемой соли

№	Выход, % (CCl ₃ COONa)	Выход, % (CCl ₃ COOK)	Продолжи- тельность, мин.	Темпера- тура, °С	Растворитель
1	49	25	35	40	ДМСО
2	53	59	60	40	ДМСО
3	20	45	90	40	ДМСО
4	48	20	35	60	ДМФА
5	18	20	60	60	ДМФА
6	25	20	90	60	ДМФА

А. О. ГУКАСЯН, Ш. С. АББАС, Л. Х. ГАЛСТЯН, А. А. АВЕТИСЯН

Кафедра органической химии

Поступило 17.06.1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Bergmann E. D., Ginsburg D., Lavie. Aryltrichloromethylcarbinols.— J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 11, p. 5012—5014.
2. Atkins P. J., Gold V., Wassef W. N. The reaction of trihalogenomethyl anions with carbonyl compounds: competitive reactivity comparisons and applications to the synthesis of α -trihalogenomethyl alcohols.— J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1984, p. 11, №7, p. 1247—1251.