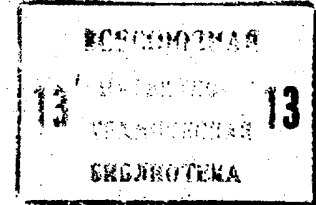


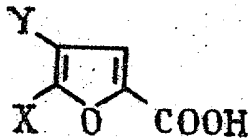


ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

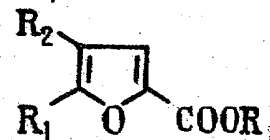


- (21) 3613986/23-04  
(22) 04.07.83  
(46) 07.06.85. Бюл. № 21  
(72) В.С. Заводнов, В.Д. Зиновьев  
и В.Г. Кульневич  
(71) Кубанский ордена Трудового  
Красного Знамени сельскохозяйствен-  
ный институт и Краснодарский ордена  
Трудового Красного Знамени политех-  
нический институт  
(53) 547.722,07(088.8)  
(56) 1. Миджоян А.Л., Диванян Н.М.  
Исследование в области производных  
фурана. Синтез некоторых 5-алкилмер-  
каптометилфуран-2-карбоновых кислот  
и их эфиров. Доклады АН Армянской ССР,  
1957, т. 24, № 1, с. 37-42 (прото-  
тип).  
(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 4- ИЛИ  
5-АЛКИЛМЕРКАПТОМЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНО-  
ВЫХ КИСЛОТ общей формулы (I)

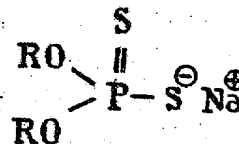


где X - группа  $-CH_2-S-R$ ; R - низший алкил при Y - атом водорода, или X - метил при Y - группа  $-CH_2-S-CH_3$ , взаимодействием алкилового эфира хлорметилзамещенной фуран-2-карбоновой кислоты с натриевой солью серосодержащего производного в среде органического растворителя с последующим щелочным гидролизом образующегося продукта при кипячении, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью

упрощения технологии и расширения ассортимента целевых продуктов, в качестве алкилового эфира хлорметилзамещенной фуран-2-карбоновой кислоты используют соединение общей формулы (II)



где R имеет указанные значения, R<sub>1</sub> - хлорметил при R<sub>2</sub> - атом водорода, или R<sub>1</sub> - метил при R<sub>2</sub> - хлорметил, в качестве натриевой соли серосодержащего производного используют O,O-диалкилдитиофосфат натрия общей формулы (III)

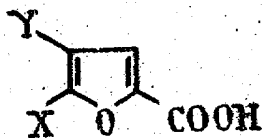


где R имеет указанные значения, в качестве органического растворителя используют спирт общей формулы (IV)



где R имеет указанные значения, и взаимодействие соединения общей формулы (II) с соединением общей формулы (III) проводят при комнатной температуре с последующим гидролизом образующегося продукта непосредственно в реакционной смеси при массовом соотношении спирта и воды от 85:15 до 95:5.

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения 4- или 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот общей формулы



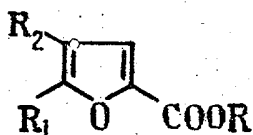
где X - группа  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}$ , R - низший алкил при Y - атом водорода, или X - метил при Y - группа  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$ , которые могут найти применение в качестве полупродуктов в синтезе химических средств защиты растений.

Известен способ получения соединений общей формулы (I), где X - группа  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}$ , R - низший алкил при Y - атом водорода, который заключается в том, что этиловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты подвергают взаимодействию с соответствующим алкилмеркаптидом в среде толуола при нагревании и образующийся алкиловый эфир 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты после выделения и очистки подвергают щелочному гидролизу водным раствором едкого натра при температуре кипения реакционной смеси с последующим выделением соответствующей 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты при подкислении. Выход целевых продуктов 84,4-98,0% [1].

Недостатками способа являются необходимость использования в синтезе исходных меркаптидов металлического натрия и легколетучих токсичных меркаптанов, а также необходимость выделения и очистки промежуточного продукта (алкилового эфира 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоты). Кроме того, этим способом не получены 4-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновые кислоты.

Целью изобретения является упрощение технологии процесса и расширение ассортимента целевых продуктов.

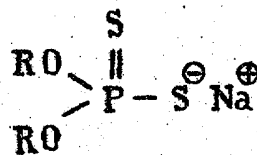
Эта цель достигается способом получения соединений общей формулы (I) который заключается в том, что алкиловый эфир хлорметилзамещенной фуран-2-карбоновой кислоты общей формулы



где R имеет указанные значения,

$R_1$  - хлорметил при  $R_2$  - атом водорода или  $R_1$  - метил при  $R_2$  - хлорметил,

5 подвергают взаимодействию с O,O-диалкилдитиофосфатом натрия общей формулы



где R имеет указанные значения, в среде спирта общей формулы

RON

(IV)

где R имеет указанные значения, при комнатной температуре, и образующийся продукт подвергают гидролизу непосредственно в реакционной смеси при весовом соотношении спирта и воды 85:15 - 95:5 соответственно.

Сложно-эфирный радикал исходного соединения общей формулы (II) должен соответствовать радикалу в соли дитиофосфорной кислоты общей формулы (III) и радикалу спирта-среды, так как если этого не соблюсти, произойдет перераспределение радикалов в конечной алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновой кислоте и в гидролизуемой среде в этом случае будет смесь спиртов.

Соотношение спирта и воды в реакционной среде играет существенную роль, так как дитиофосфат общей формулы (III) плохо растворяется в спиртах с высоким содержанием воды. Поэтому, чем выше содержание воды, тем более гетерогенна система, и скорость реакции резко падает (соответственно и выход продукта).

Процесс проводят при весовом соотношении спирта и воде 85:15 - 95:5. Небольшое содержание воды способствует более полному растворению щелочи. Увеличение содержания спирта свыше 95% не приводит к увеличению выхода целевого продукта, при уменьшении содержания спирта ниже 85% выход целевого продукта резко падает.

Проведение реакции гидролиза продукта взаимодействия соединения общей формулы (II) с соединением общей формулы (III) в среде водно-спиртовой щелочи обеспечивает полное разложение фосфорсодержащего фрагмен-

та и избирательное образование целевого продукта. В отсутствие щелочи образуется смесь продуктов, содержащих фосфорорганические фрагменты.

**Пример 1.** 5-Изопропилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота. Весовое соотношение изопропанола и воды равно 85:15.

К раствору 8,3 г (0,035 моль) 0,0-диизопропилдитиофосфата натрия в 30 мл изопропанола при комнатной температуре прибавляют по каплям раствор 7,1 г (0,035 моль) изопропилового эфира 5-хлор-метилфуран-2-карбоновой кислоты в 25 мл изопропанола. Смесь перемешивают 7 ч. Затем, не выделяя продукта, к реакционной смеси прибавляют 50 мл водно-спиртового раствора едкого натра - 3 г (0,075 моль). Водно-спиртовая смесь содержит 15 мл воды и 35 мл изопропанола. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 7 ч. Затем под слабым вакуумом водоструйного насоса (для предотвращения перегрева смеси) отгоняют большую часть изопропанола. Охлаждают остаток до 0°C и обрабатывают разбавленной (1:1) соляной кислотой до слабокислой реакции. Смесь мутнеет и после непродолжительного охлаждения в холодильнике выпадают кристаллы, которые отфильтровывают и сушат. Выход продукта 6,1 г (86,7%), т.пл. 95-96°C.

**Пример 2.** 5-Метилмеркаптометилфуран-2-карбоновая кислота. Весовое соотношение спирта и воды равно 95:5.

К раствору 6,3 г (0,035 моль) 0,0-диметидитиофосфата натрия в 20 мл метанола при комнатной температуре

прибавляют по каплям раствор 6,1 г (0,035 моль) метилового эфира 5-хлор-метилфуран-2-карбоновой кислоты в 20 мл метанола. Смесь перемешивают 8 ч. Затем, не выделяя продукта, к реакционной смеси прибавляют 40 мл водно-метанольного раствора едкого натра - 3 г (0,075 моль). Водно-метанольная смесь содержит 5 мл воды и 35 мл метанола. Смесь кипятят на водяной бане в течение 6 ч, отгоняют метанол, охлаждают остаток до 0°C и обрабатывают разбавленной (1:1) соляной кислотой до слабокислой среды. Выпавшее масло вскоре кристаллизуется. Кристаллы отфильтровывают и сушат. Выход 5,22 г (87%), т.пл. 81-82°C. Данные элементного анализа в сравнении с известным способом представлены в табл. 1.

Аналогично получают остальные соединения общей формулы (I).

Все полученные соединения общей формулы (I) идентифицированы элементным анализом и спектральными методами (ИК- и ПМР-спектроскопия).

В табл. 2 представлены результаты осуществления данного способа, а также данные элементного анализа для всех соединений общей формулы (I).

Использование данного способа позволяет упростить технологию получения соединений общей формулы (I) за счет исключения работы с металлическим натрием и легколетучими, токсичными меркаптанами, а также за счет исключения стадии выделения и очистки промежуточного продукта.

Кроме того, использование предложенного способа позволяет расширить ассортимент целевых продуктов.

Т а б л и ц а 1

Эмпирическая формула	Найдено, %			Вычислено, %		
	C	H	S	C	H	S
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Предлагаемый способ					
	48,99	4,90	18,82	48,83	4,65	18,62
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Известный способ					
	48,86	4,55	18,61	48,84	4,65	18,6

Т а б л и ц а 2

X	Y	Спирт- среда	Выход, %	Т.пл., °C	Элементный анализ					
					Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	S	C	H	S
$\text{CH}_2\text{-S-CH}_3$	H	$\text{CH}_3\text{OH}$	87,0	81-82	48,99	4,90	18,82	48,83	4,56	18,62
$\text{CH}_2\text{-S-Et}$	H	$\text{EtOH}$	87,2	68-69	51,80	5,82	18,80	51,60	5,37	17,20
$\text{-CH}_2\text{-S-i-Pr}$	H	$\text{i-PrOH}$	85,7	95-96	53,90	6,31	16,43	54,00	6,00	16,00
$\text{-CH}_2\text{-S-i-Bu}$	H	$\text{i-Bu}$	88,1	59-60	53,20	6,33	14,78	53,00	6,16	14,27
CH		$\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3$	87,3	46-47	52,00	5,57	18,00	51,60	5,37	17,20

Составитель Т. Кашина

Редактор Т. Кургышева

Техред А. Кикемезей

Корректор О. Луговая

Заказ 3688/22

Тираж 384

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4