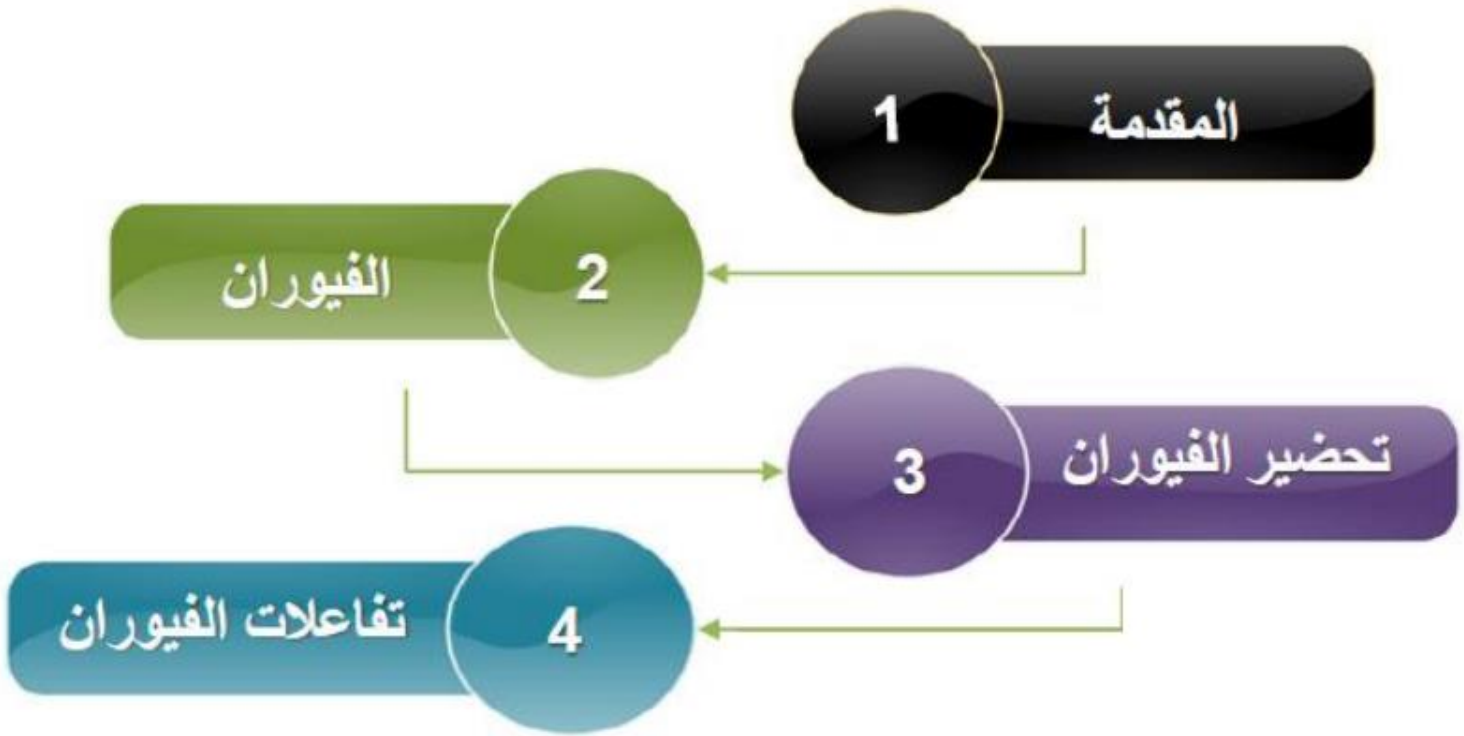
Heterocyclic Rings

Furan



ومازلنا في الحلقات الخماسية غير المتجانسة المحتوية على ذرة واحدة وسيكون الشرح في هذا الباب على الفيوران والثايوفين . وسيوضح الفروقات بينهما مع البيرول من ناحية الاكثر اروماتية والاعلى في درجة الغليان وسيتضح ان الثايوفين تابت تجاه الحموض ماعدا المركزة وان الاستبدال الالكتروفيلي يكون في الموضع رقم 2. وهذا سيكون بعد التعريف بكل مركب وتحضيرهما وذكر الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهما.

1- يسمي الطالب الاسم النظامي والشائع لمشتقات الفيوران والثايوفين .

2- يفسر الطالب سبب اختلاف الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبين .

3- يشيد الطالب بالمعادلات الفيوران والثايوفين وتفاعلاتهما.

4- يفرق الطالب بين المركبين من الناحية الاقتصادية

الفيوران Furane

الفيوران ويعرف أيضاً بالفورفوران هو مركب عضوي له الصيغة C_4H_4O ، وهو من المركبات العطرية الحلقية غير المتجانسة، تتألف بنيته من حلقة خماسية غير مشبعة حاوية على ذرة أكسجين.
الفيوران سائل عديم اللون ودرجة غليانة 31 م° ذو رائحة تشبه رائحة الكلوروفورم ويذوب بشحة في الماء إلا أنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية.

اسم «الفيوران» مشتق من اللاتينية furfur، وتعني المخ.
اسماء اخرى للمركب :
FURAN
Divinylene oxide
Furfuran
Tetrole
Oxacyclopentadiene
الكتلة المولية :
68.07 g/mol

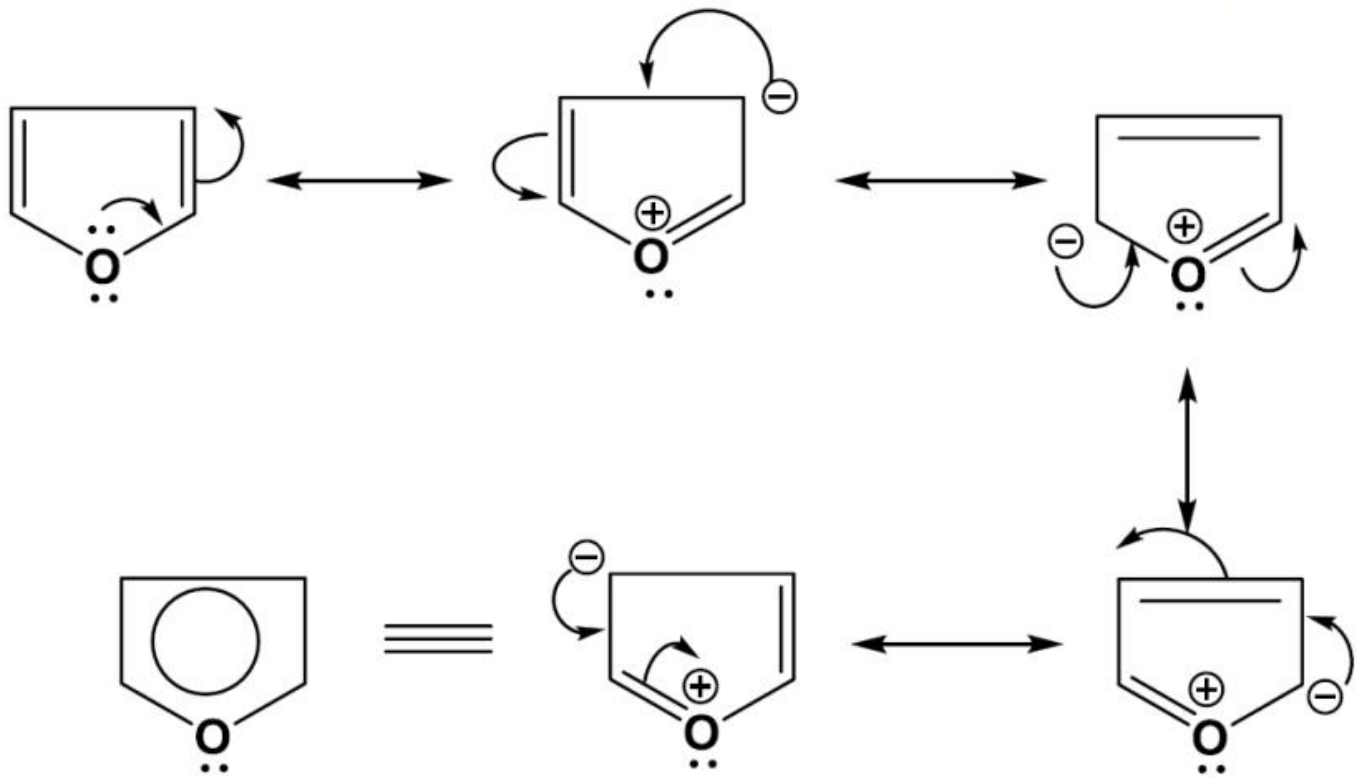
تم استخدام الفيوران كوسيط في إنتاج رباعي هيدروفيوران. حيث ان التعرض لاستنشاق هذه المادة يسبب التهيج للعينين والجلد وخلل في الجهاز العصبي المركزي. تتميز مركبات البيرول والفيوران والثيوفين بوجود الصفة الأروماتية الموجودة بحلقة البنزين.

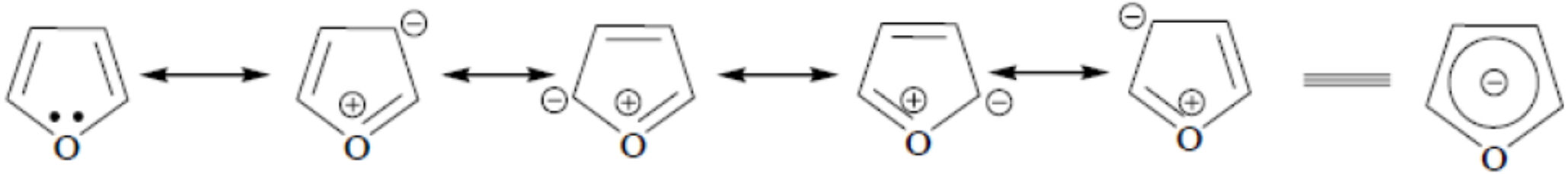
الفيوران يسبب طفرات جينية في الحيوانات ومن المتوقع بشكل معقول أن يكون مادة مسرطنة للإنسان استنادًا إلى دليل على حدوث السرطان في الحيوانات التجريبية. تنتج حلقة الفيوران بسهوله أذا تعرضت لوسط حامضي مركز مثل التحلل المائي في وسط حمضي للاينول إيثر

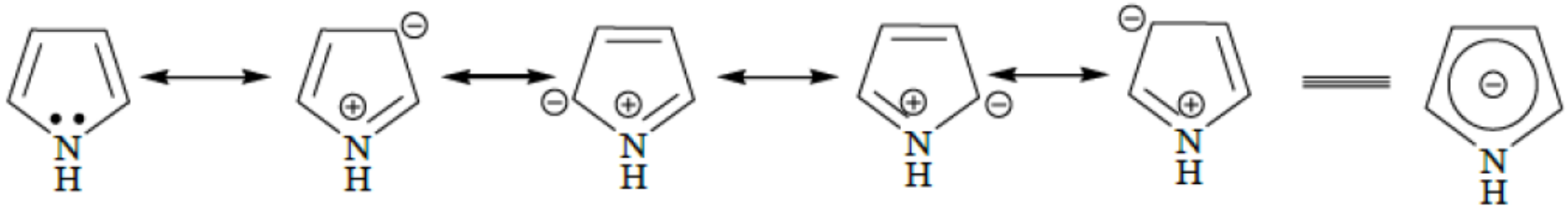
تركيب الفيوران:

يعتبر الفيوران هجين من التراكيب الاتيه:

الصفة الأروماتية

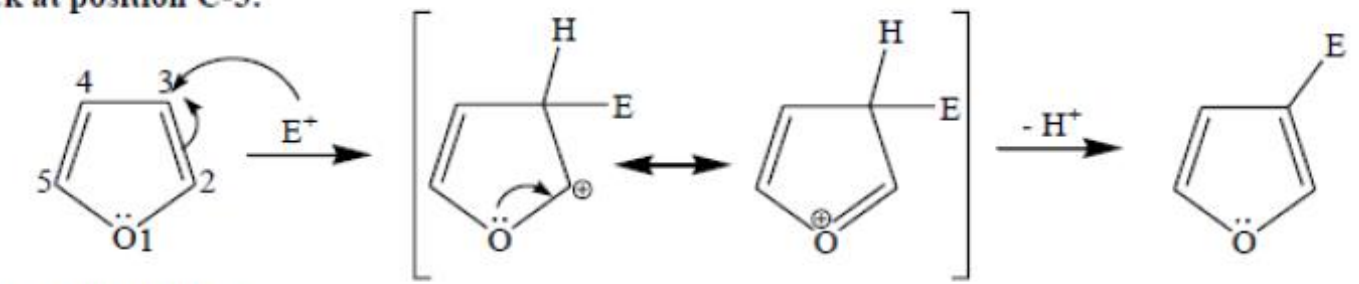



O
O
O
O
O
O

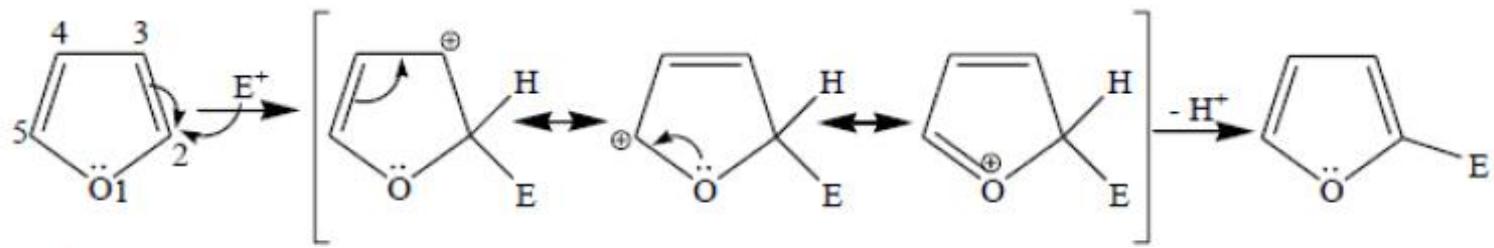

N
H
N
H
N
H
N
H
N
H
N
H

that electrophilic attack occurs at position C-2. Following mechanism is suggested for the electrophilic attack at position C-2.

Attack at position C-3:



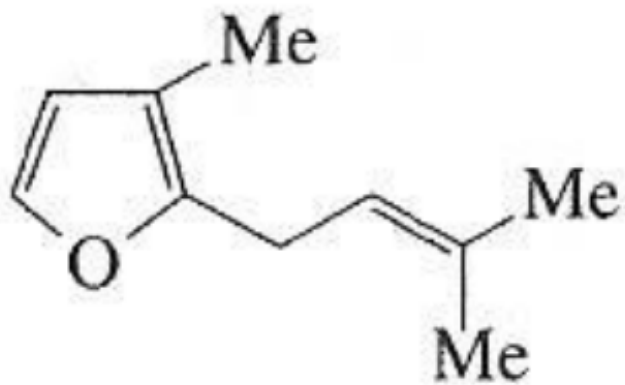
Attack at position C-2:



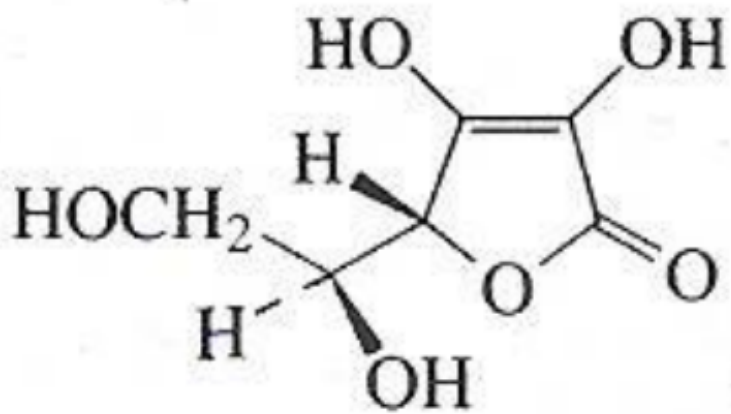
E= electrophile

Natural products containing furan

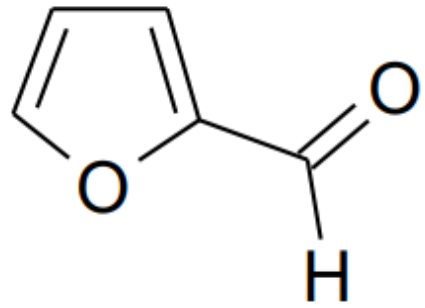
المنتجات الطبيعية التي تحتوي على الفيوران



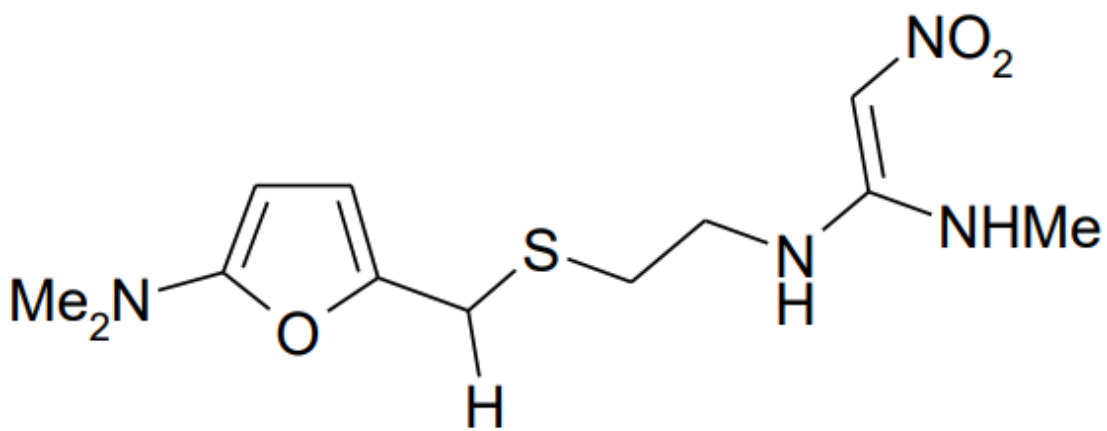
Rosefuran



Ascorbic Acid

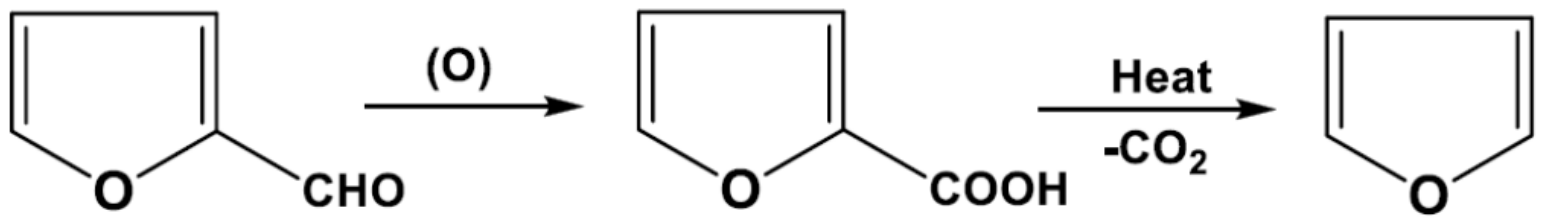


Furfural (Furan-2-carboxaldehyde)



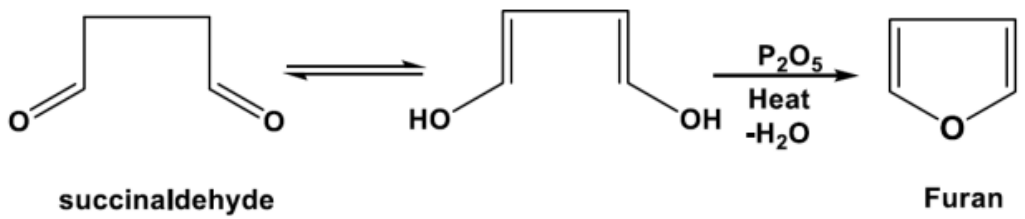
Ranitidine (a successful drug for the treatment of peptic ulcer)

1- يحضر من الفرفورال وذلك بأكسدته بثاني كرومات البوتاسيوم حيث يعطي حمض الفيوريك الذي يسخن عند درجة 200 – 300 م حيث يفقد مجموعة الكربوكسيل معطيا الفيوران.



Furfural **Furan-2-carboxylic acid** **Furan**

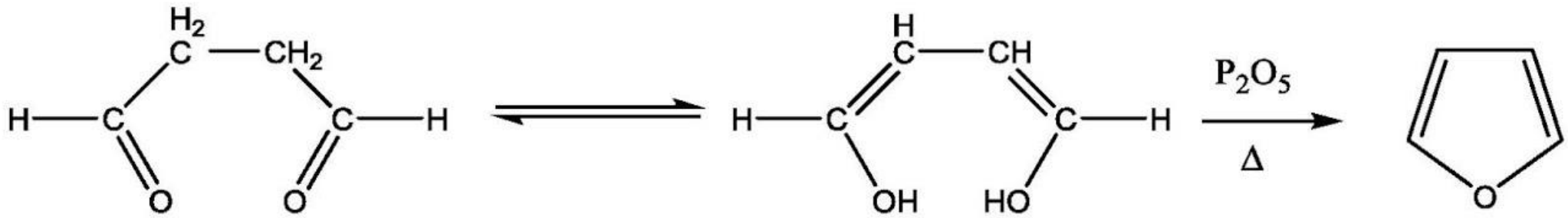
2- يحضر من السكسينالدهيد و ذلك بازالة عناصر الماء باستخدام كلوريد الزنك اللامائي أو خامس أكسيد الفوسفور.



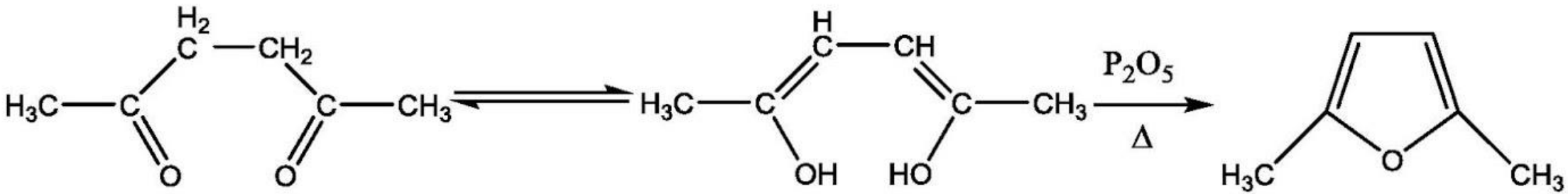
succinaldehyde Furan

طريقة بال -كنور لتحضير الفيوران Paal-Knorr synthesis

- تعتبر هذه الطريقة من الطرق المعملية المهمه للحصول على المركبات الحلقية الغير متجانسة خماسية الحلقة والتي تحتوي على ذرة واحدة غير متجانسة وذلك بنزع الماء من مركبات -1، -4 ثنائية الكربونيل -1)،-4داي كيتون او -1، -4داي الدهايد).

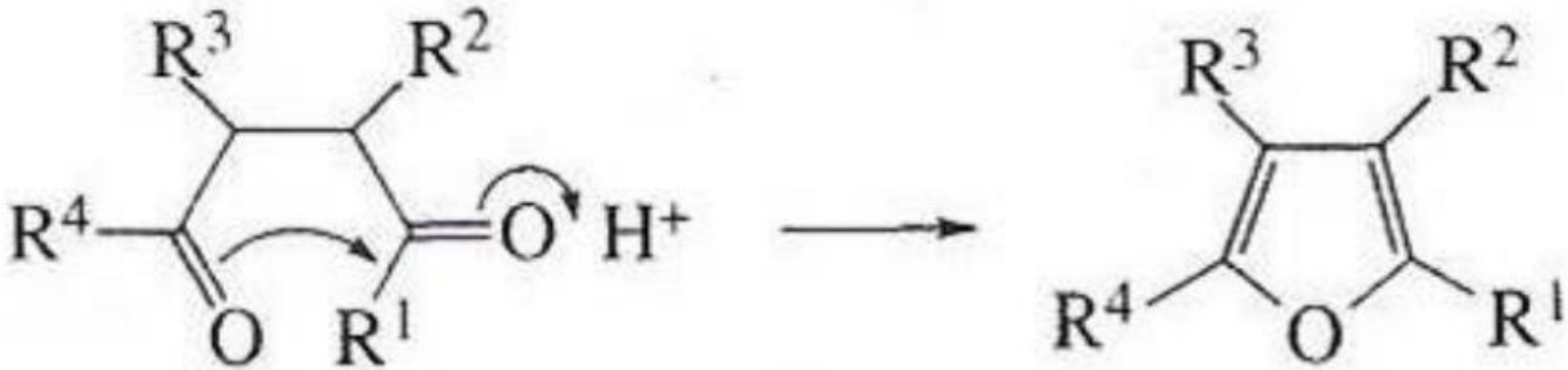


succinaldehyde (1*Z*,3*Z*)-buta-1,3-diene-1,4-diol furan



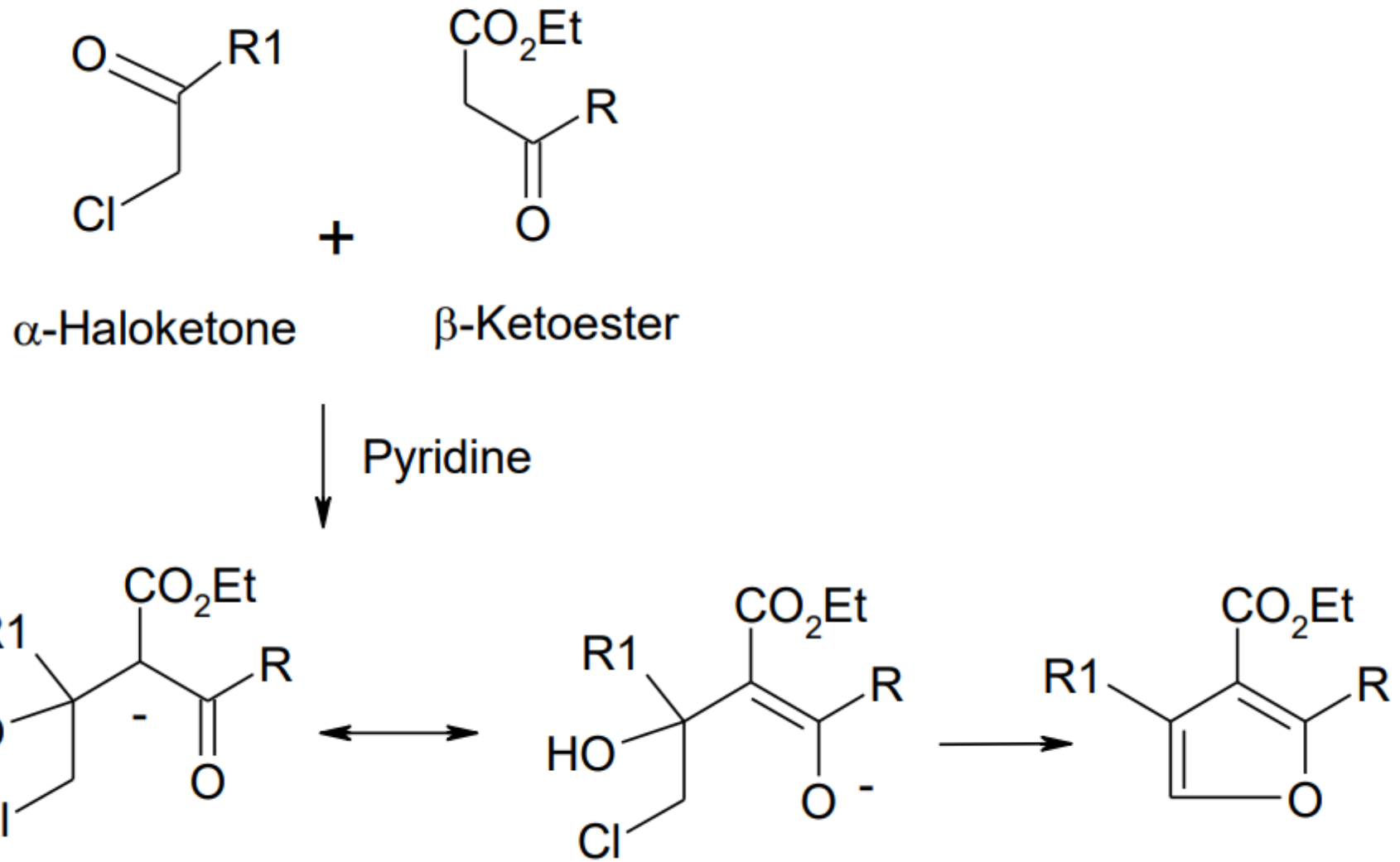
2,5-dimethylfuran

Synthesis of Furan



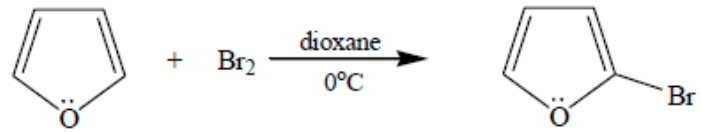
The Paal–Knorr furan synthesis.

Feist-Benary Furane Synthesis



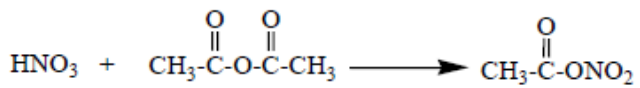
a) **Electrophilic Substitution Reactions of Furan:** Furan undergoes electrophilic substitution reactions at position C-2.

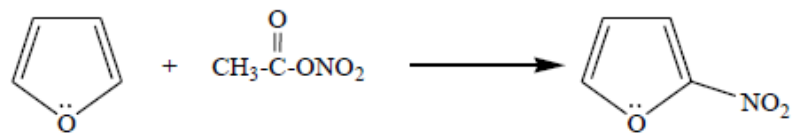
i. **Halogenation:** Furan reacts with halogens [X_2 (X_2 = Cl_2, Br_2 and I_2)] to give 2-halofuran. For example, reaction of bromine with Furan gives 2-bromofuran.



Furan 2-bromofuran

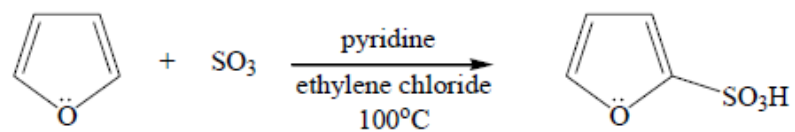
ii. **Nitration:** Nitration of furan is achieved by reacting it with HNO_3 in acetic anhydride. The reaction of HNO_3 and acetic anhydride resulted acetyl nitrate in which $–NO_2$ acts as an electrophile.





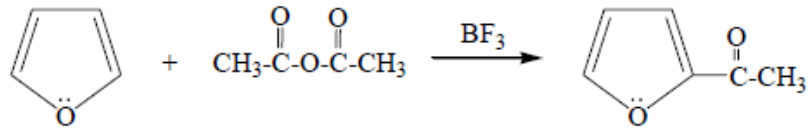
Furan 2-nitrofuran

iii. **Sulphonation:** Sulphonation of Furan is achieved by reacting it with sulfur trioxide (SO_3) – pyridine mixture in ethylene chloride at 100° C.



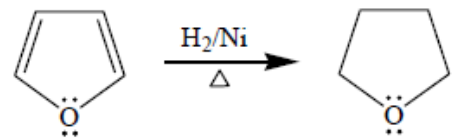
Furan Furan-2-sulfonic acid

iv. Friedel-Crafts Acylation: Reaction of furan with acetic anhydride in presence of BF_3 gives 2-acetylfuran.



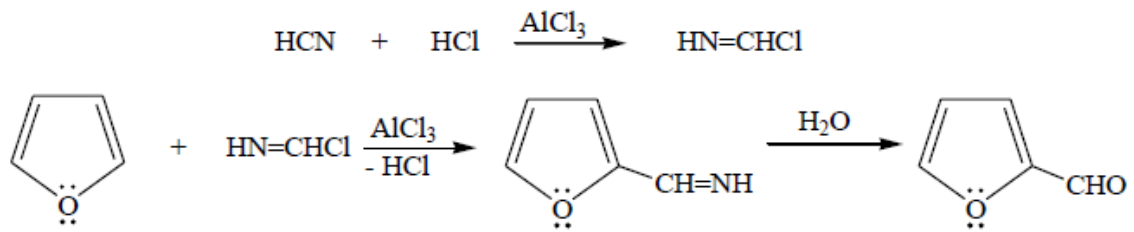
Furan 2-acetylfuran

b) Reduction: On catalytic hydrogenation of furan, the tetrehydrofuran (THF) is obtained. THF is used as a solvent in place of ether in the Grignard reactions.



Furan Tetrahydrofuran

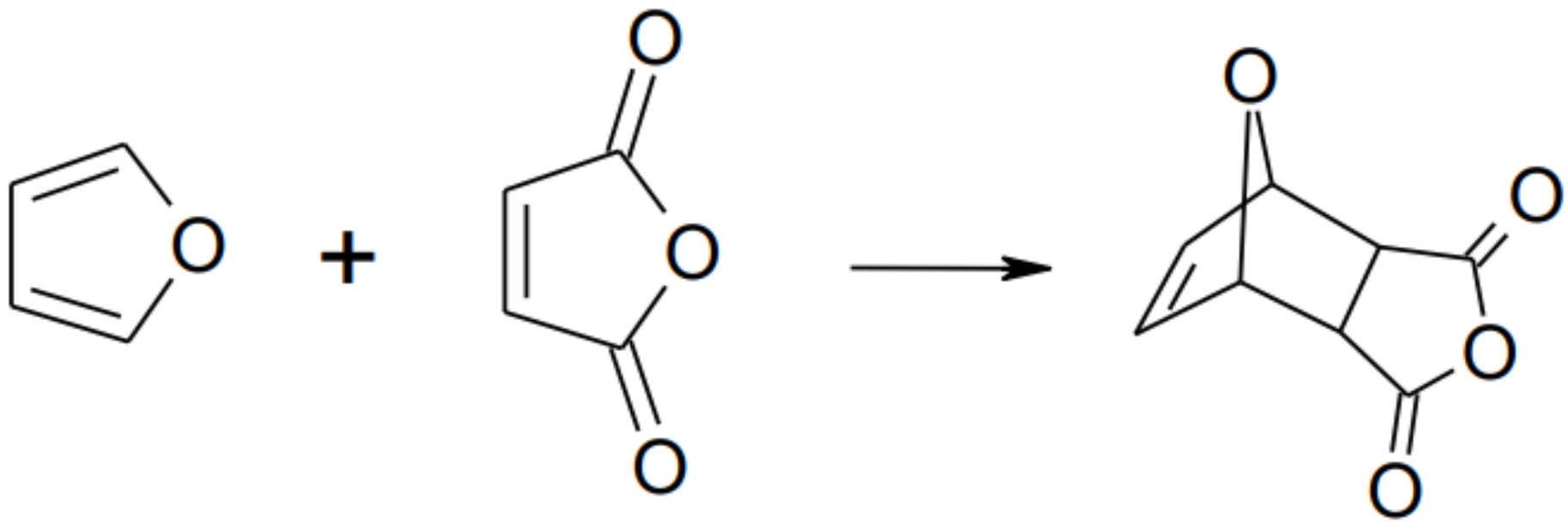
c) Gattermann Koch Synthesis: When furan is treated with a mixture of HCN and HCl in the presence of Lewis acid catalyst AlCl3, furfural is obtained as final product.



Furan Furan-2-carbaldehyde (Furfural)

Cycloaddition Reactions

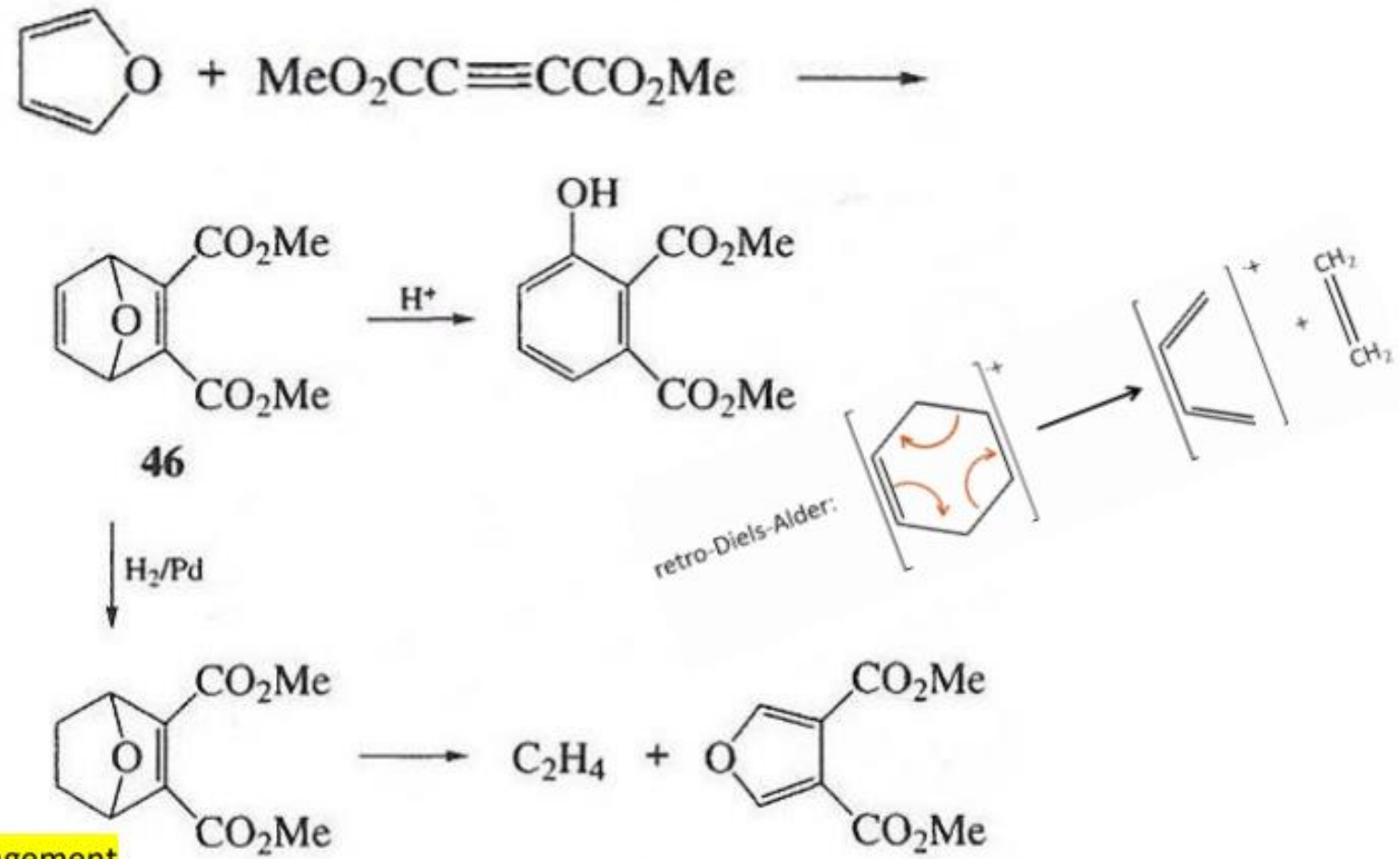
- Diels-Alder reaction with maleic anhydride



Reaction with Acrylonitrile

39 % (5 weeks) r.t.
55% (4h) 15,000 atm
100% (48 h) Lewis acid ZnI_2 (48 h)

Reaction with dimethylacetylendicarboxylate



retro diels alder rearrangement

الصفة الأروماتية

وهذه الصفة الأروماتية الموجودة في الفيوران تختلف عن الصفة الأروماتية في البيرول والثيوفين وذلك تبعاً للسالبية الكهربية للذرة الغير متجانسة وإمكانية الرنين الرنين التي يستطيع كل مركب ان يقوم به.

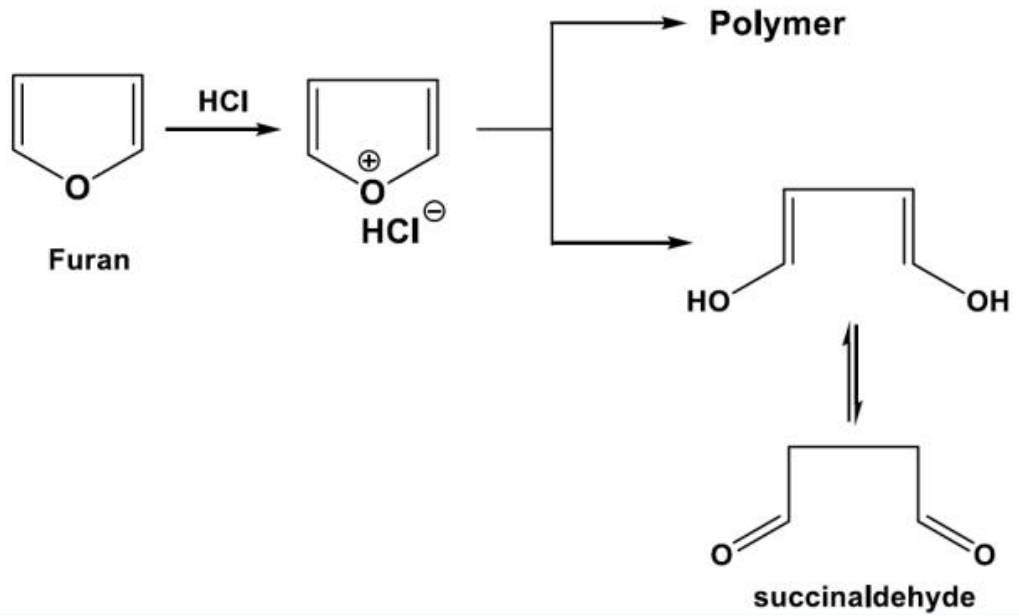
فمثلاً السالبية الكهربية للأوكسجين = 3.5
السالبية الكهربية للنيتروجين = 3.0
السالبية الكهربية للكبريت = 2.5

Thiophene > Pyrrole > Furan

الخواص الكيميائية:

1- الخواص القاعدية:

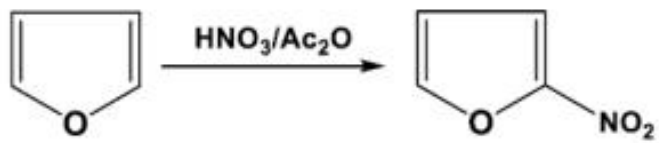
يشبه الفيوران البيرول في أنه قاعدة ضعيفة ويكون أملاح غير ثابتة مع الأحماض المعدنية ويحدث له بلمره أ تحلل مائي معطيا السكسينالدهيد.



الاستبدال الالكتروفيلي:

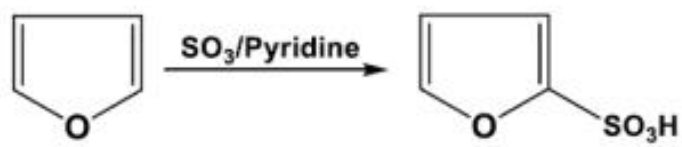
يحدث الاستبدال الالكتروفيلي أساسا في الوضع 2 كما هو الحال في البيرول ولكن عندما يكون هذا الوضع مشغولا يحدث الاستبدال في الوضع 3.

أ) النيتره: يمكن نيترة الفيوران باستخدام مخلوط من حمض النيتريك وأنهيدريد حمض الخليك لتكوين 2 – نيتروفيوران.



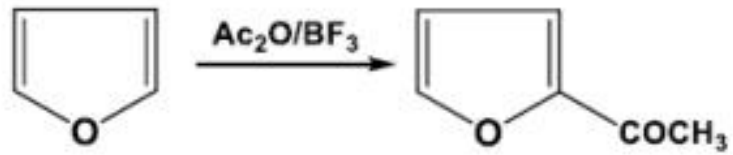
Furan 2-NitroFuran

ب) السلفنه: يمكن سلفنة الفيوران باستخدام ثالث أكسيد الكبريت في وجود البيريدين حيث يعطي 70% من فيوران – حمض سلفونيك.



Furan Furan-sulfonic acid

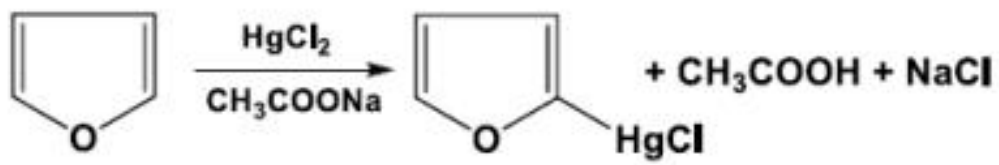
د) تفاعل الأسيله (فريدل – كرافت): يمكن أسيلة الفيوران في وجود عامل مساعد مثل فلوريد البورون عند درجة الصفر ليعطي مشتق 2-أسيل.



Furan **2-Acetylfuran**

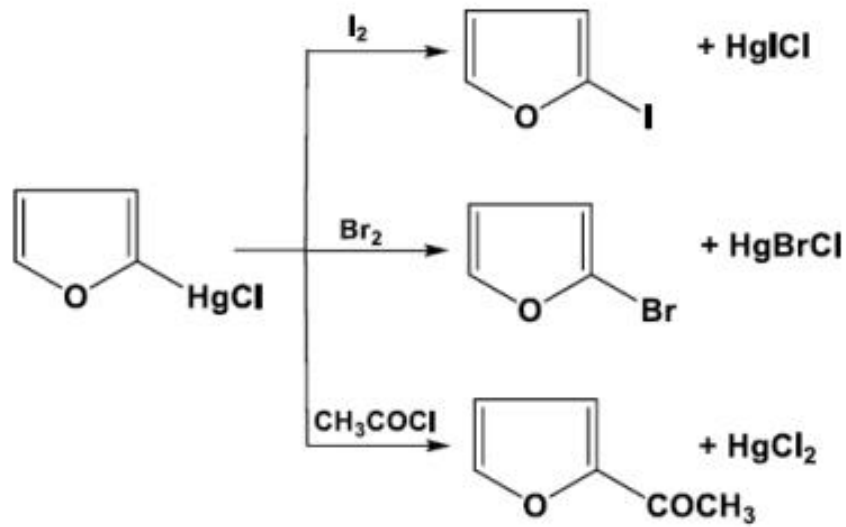
ه) الزئبقة: **Mercuration**

يتفاعل الفيوران مع كلوريد الزئبقيك في وجود خلات الصوديوم ليعطي 2-كلوروميركري فيوران.

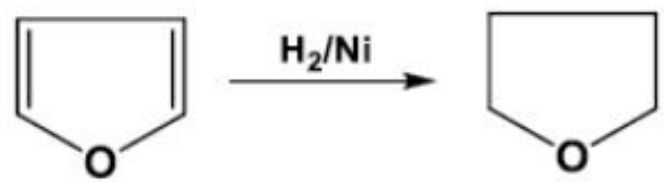


Furan **2-Acetylfuran**

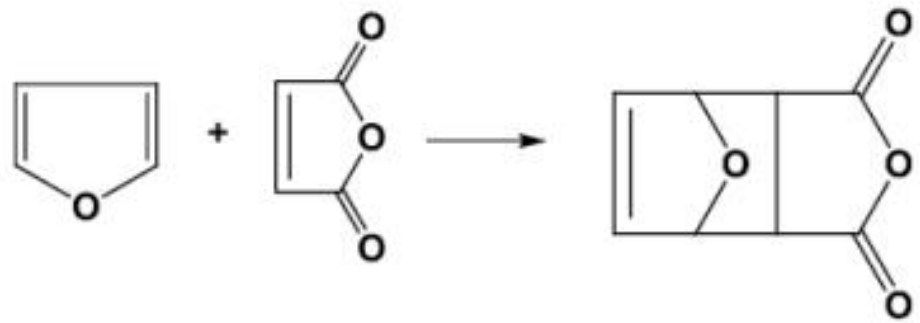
وأهمية هذا المركب هي في استخدامه لتحضير مشتق أحادي يود أو أحادي برومو أو مشتق 2-أسيتيل.



و) تفاعل الهدرجه: يختزل بالهيدروجين حيث يعطي مركب تتراهيدروفيوران.

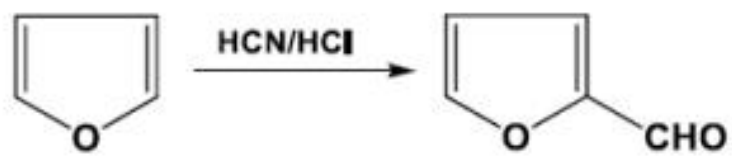


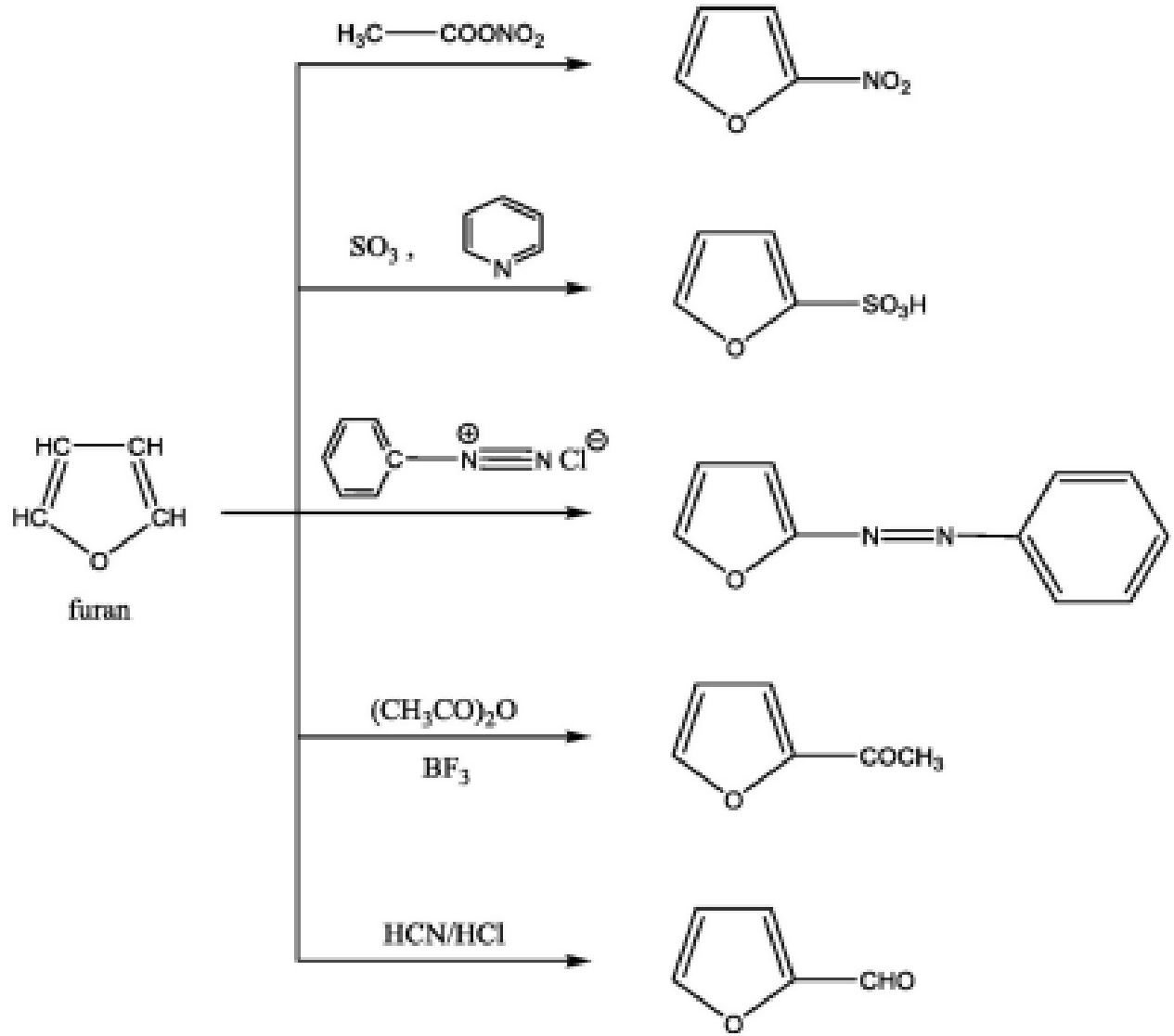
ز) تفاعل ديلز – ألدر: يعطي الفيوران تفاعل ديلز – ألدر مع انهيدريد حمض الماليك بعكس البيرول وبهذا تحدث الاضافه ذرتي الكربون رقم 2 و 5.



س) تفاعل جاترمان: Gattermann Reaction

يتفاعل الفيوران مع مخلوط حمض الهيدروسيانيك وحمض الهيدروكلوريك حيث ينتج الفورفورال.

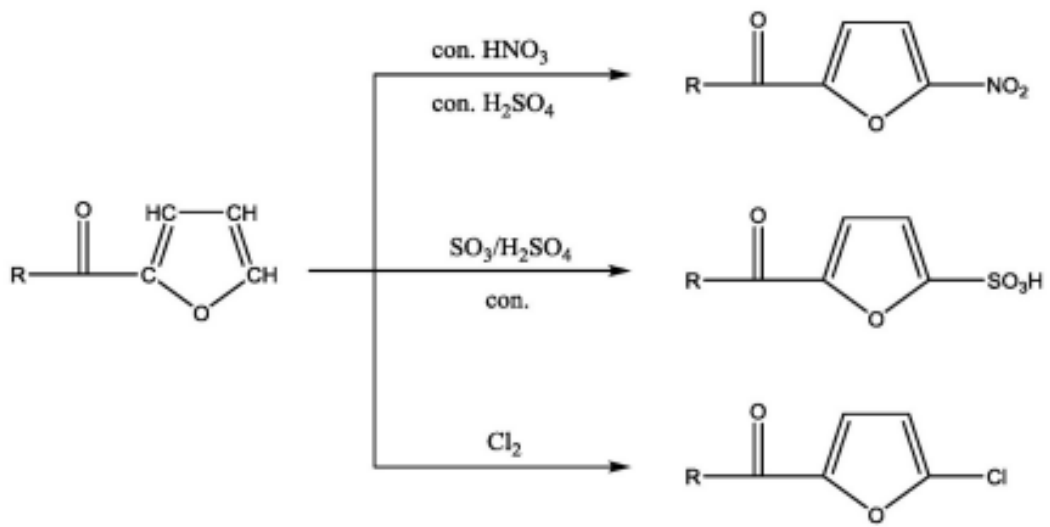



H3C—COONO2
NO2
SO3 ,
N
SO3H
HC—CH
HC
CH
O
furan
C—N⊕≡N Cl⊖
N≡N
(CH3CO)2O
BF3
COCH3
HCN/HCl
CHO

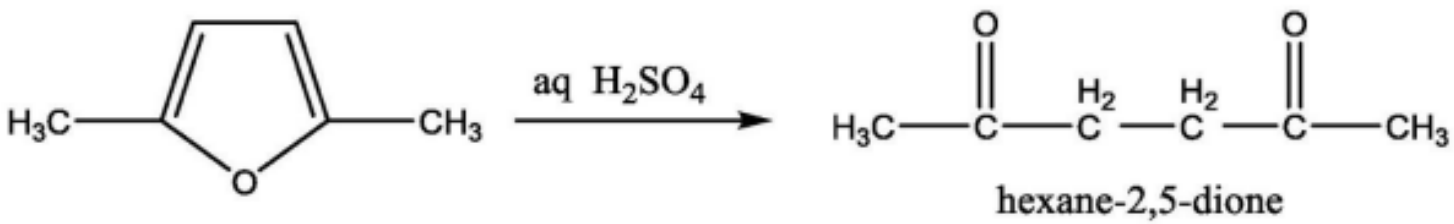
هذه التفاعلات السابقة لحلقة الفيوران التي لاتحمل مجاميع بديلة أما أذا كانت حلقة الفيوران تحمل مجاميع بديلة فأن ذلك يؤثر على تفاعلاتها بطريقتين حسب نوع المجموعة البديلة.

1-المجاميع الساحبة للألكترونات

وأوضح مثال على ذلك ان عملية النيترة او السلفنة او الهلجنة لمشتق الفيوران الذي يحمل مجموعة ساحبة للألكترونات مثل NO_2 ، الأسيل، السيانيد، الهالوجين، يمكن ان تتم فيها التفاعلات مثل البنزين كما يلي



-2المجاميع الدافعة (المعطية) للألكترونات



hexane-2,5-dione

تفاعلات فتح الحلقه:

يمكن كسر الحلقه باستخدام حمض حمض الهيدروكلوريك المخفف والتسخين.