

В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Л. В. Поварова

**РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ  
ФУРАНОВЫХ И ГИДРОФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

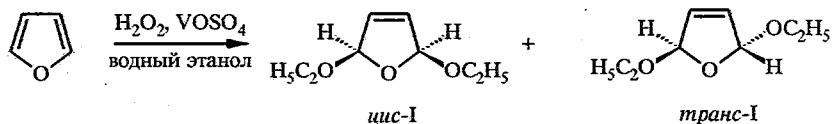
**3\*. СИНТЕЗ 2,5-ДИЭТОКСИ-2,5-ДИГИДРОФУРАНА В СИСТЕМЕ  
ФУРАН—ПЕРОКСИД ВОДОРОДА—ВОДНЫЙ ЭТАНОЛ—СУЛЬФАТ  
ВАНАДИЛА**

Впервые осуществлен синтез 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофурана окислением фурана  $H_2O_2$  в водно-этанольной среде в присутствии сульфата ванадила. Продукт реакции охарактеризован методами ПМР, ЯМР  $^{13}C$ , ИК спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Установлено, что диэтоксидигидрофуран образуется в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 2,5 : 1. Из выделенного продукта и 2,4-динитрофенилгидразина получен соответствующий дигидразон малеинового диальдегида.

1,4-Дикарбонильные соединения являются высокоактивными синтонами, однако вследствие нестабильности они используются в основном в виде устойчивых производных — 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов [2—6], получаемых главным образом путем сенсibilизированного фотохимического окисгенирования [6, 7] и электрохимического алкоксилирования фурановых соединений [8, 9]. Эти методы, однако, имеют ряд недостатков, препятствующих их широкому распространению (значительная энергоемкость, длительность процесса, необходимость использования специального оборудования и высокотоксичных реагентов и др.). В связи с этим поиск удобных подходов к направленному синтезу диалкоксидигидрофуранов продолжает оставаться актуальной задачей. Для их потенциальных предшественников — 1,4-дикарбонильных соединений и 2,5-дигидрокси-2,5-дигидрофуранов — ранее рассматривались реакции окисления фуранов надкислотами и  $H_2O_2$  [10—13], однако предложенные условия оказались неприемлемыми для препаративного синтеза этих неустойчивых продуктов. Ранее мы сообщили о возможности использования в препаративных целях окисления фурана  $H_2O_2$ , катализируемого соединениями ванадия [14]. Предполагалось, что введение этанола в реакционную среду будет способствовать не только ее гомогенизации, но и накоплению промежуточных продуктов в виде более стабильных этоксипроизводных, в том числе 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофурана (I).

В настоящей работе нами впервые осуществлен синтез соединения I окислением фурана в системе, содержащей  $H_2O_2$ , водный этанол и  $VOSO_4$  (схема 1).

Схема 1

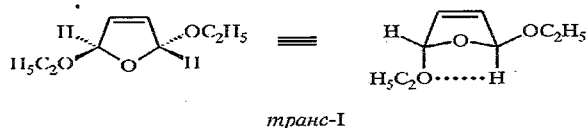


\* Сообщение 2 см. [1].

Реакцию проводили при 20 °С (мольное соотношение фуран : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : VOSO<sub>4</sub> 1 : 2 : 0,02) и интенсивном перемешивании. Для окисления использовали 30% водный раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в этаноле при мольном соотношении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : EtOH 1 : 3. В начале процесса рН реакционной смеси 4,5...5,0, в конце — около 1. Реакцию проводили до полного превращения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; выход соединения I 12% от прореагировавшего фурана.

Структура диэтилацетала I установлена спектральными методами (масс-спектрометрия, ИК спектроскопия, ПМР, ЯМР <sup>13</sup>C) и подтверждена данными о строении продукта его взаимодействия с 2,4-динитрофенилгидразином — дигидразона малеинового диальдегида (II).

В ИК спектре соединения I имеется группа интенсивных полос в области 1115...1130 см<sup>-1</sup>, соответствующих поглощению группировок С—О—С. Поглощение связи С=С наблюдается при 1635 см<sup>-1</sup>. В спектре ПМР присутствуют характерные сигналы протонов двух групп ОС<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: триплет шести метильных протонов в области 1,24 и мультиплет четырех метиленовых протонов в области 3,68 м. д. Протоны при атомах С<sub>(2)</sub> и С<sub>(5)</sub> цикла проявляются в спектре в виде двух мультиплетов при 5,68 и 5,86; протоны при связи С=С — также в виде двух мультиплетов при 6,07 и 6,09 м. д.; соотношение интегральных интенсивностей для каждой приведенной пары сигналов равно 2,5 : 1. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C наблюдается аналогичное расщепление сигналов углеродных атомов: имеются различные дублеты в диапазонах 14,9...15,0 (СН<sub>3</sub>); 62,2...62,7 (ОСН<sub>2</sub>); 105,9...107,4 (С<sub>(2)</sub> и С<sub>(5)</sub>) и 131,0...131,4 м. д. (С<sub>(3)</sub> и С<sub>(4)</sub>). Смещенные в более слабое поле менее интенсивные сигналы атомов Н и С можно отнести к *транс*-изомеру I, поскольку только для него возможно проявление анизотропии, возникающей при образовании водородной связи или воздействии собственного магнитного поля алкильной группы [15]:

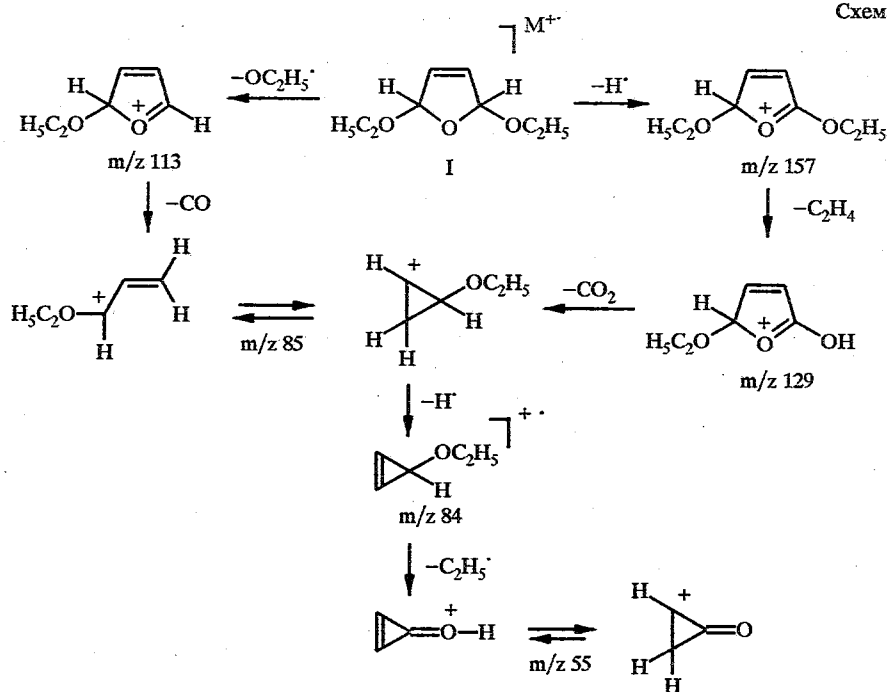


Данные ЯМР <sup>13</sup>C позволяют считать, что в рассматриваемой реакции продукт I образуется в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров (схема 1) с существенным преобладанием *цис*-формы. Этот вывод подтверждают результаты хромато-масс-спектрометрии. Так, на хроматограмме продукта I имеется два пика, соотношение площадей которых 2,5 : 1. Соответствующие им масс-спектры совпадают по составу основных осколочных ионов, причем сигналы одинаковых фрагментов имеют, за небольшим исключением, примерно равную интенсивность. Наиболее вероятная схема основных направлений фрагментации молекулярных ионов изомеров 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофурана I представлена на схеме 2.

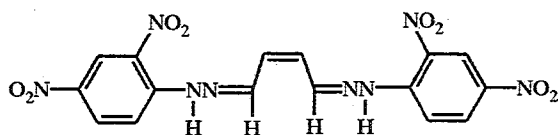
В спектрах обоих изомеров молекулярный ион не наблюдается, однако присутствует фрагмент *m/z* 157, образующийся, очевидно, в результате потери ионом М<sup>+</sup> атома Н. Характерное для этоксисодержащих соединений элиминирование радикалов С<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и ОС<sub>2</sub>H<sub>5</sub> приводит к фрагментам *m/z* 129 и 113 соответственно. В результате отщепления от первого из них молекулы СО<sub>2</sub>, а от второго — молекулы СО образуется наиболее интенсивный ион *m/z* 85, распад которого с выбросом частиц Н и С<sub>2</sub>H<sub>5</sub> приводит к устойчивому иону *m/z* 55. Образование фрагмента *m/z* 99 можно объяснить альтернативным распадом иона *m/z* 129 с выбросом молекулы С<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Обработкой соединения I 2,4-динитрофенилгидразином с выходом 96% получен бис(динитрофенил)дигидразон малеинового диальдегида (II).

В ИК спектре дигидразона II присутствует ряд полос в области 1495...1615, обусловленных поглощением связей С=С и С=N, имеется также полоса группы N—H при 3300 см<sup>-1</sup>. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C этого соединения наблюдаются сигналы в области 115 и 116 м. д., принадлежащие углеродным атомам алифатической связи С=С и связи С(аром)—N. Сигналы связанных с

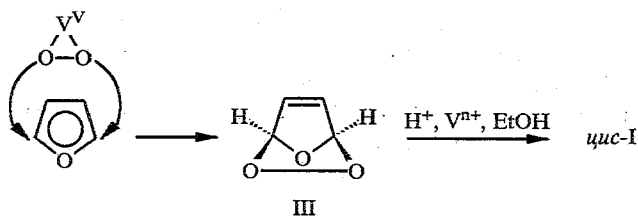


водородом атомов углерода бензольного цикла находятся при 123, а связанных с нитрогруппой — при 130 м. д. Азотинные атомы С зарегистрированы в области 146 м. д. Спектр ПМР соединения II получить не удалось из-за его низкой растворимости в доступных дейтерированных растворителях.



II

Стереоселективность образования диацетата I с преобладанием *цис*-формы можно объяснить взаимодействием комплексного катиона V<sup>V</sup>, содержащего пероксигруппу O<sub>2</sub><sup>-2</sup>, с π-системой фурана. О возможности такого взаимодействия свидетельствуют образование пероксосоединений ванадия в системе V<sup>IV,V</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [16, 17] и способность ионов этого металла к образованию π-комплексов с соединениями ароматического [18] и фуранового [19] ряда. Учитывая известную способность электроно-избыточных π-систем присоединять группу O—O при взаимодействии с пероксокомплексами ванадия [20], можем полагать, что комплексообразование компонентов обсуждаемой реакции способствует атаке гетероцикла активной формой окислителя преимущественно со стороны, ближайшей к катализатору. Быстрый распад предположительно образующегося при этом неустойчивого *цис*-эндопероксида (III) [21] приводит к соответствующему изомеру диацетата I:



Факт стереоселективного образования 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов отмечался при фотохимическом оксигенировании 2-алкил- и 2,5-диалкилфуранов в присутствии  $V_2O_5$  [8] (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров полученных продуктов 3 : 2). Такая аналогия подтверждает важную роль ванадиевого катализатора в пространственной ориентации атаки окислителя на фурановое ядро. Приведенные выше и другие полученные нами и литературные данные позволяют предположить, что элементарный акт окисления фуранового ядра осуществляется во внутренней координационной сфере комплексного каталитического иона, без заметного участия свободных радикалов.

Выявленный нами новый путь получения 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофурана на основе реакции фурана с пероксидом водорода в присутствии водного этанола и ванадиевого катализатора может рассматриваться в качестве перспективной альтернативы по отношению к фото- и электрохимическим методам.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хромато-масс-спектры 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофурана I получены на приборе Hitachi M-80B, снабженном капиллярной кварцевой колонкой с иммобилизованной фазой SE-30 (фенилметилсиликон),  $l = 25$  м,  $d_{\text{внутр}} = 0,1$  мм. Газ-носитель азот. Режим хроматографирования: в течение 5 мин после ввода пробы колонка термостатировалась при  $40^\circ\text{C}$ , затем температуру поднимали до  $280^\circ\text{C}$  со скоростью  $8^\circ\text{C}/\text{мин}$ ; температура инжектора  $250^\circ\text{C}$ . Фрагментация разделенных компонентов смеси осуществлялась при их прямом вводе в источник ионов. Температура ионизационной камеры  $200^\circ\text{C}$ , энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Спектры ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$  продуктов I и II записаны на спектрометре Bruker AC-200P в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMCO-D}_6$ , внутренний стандарт ТМС. ИК спектры получены на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле.

ГЖ хроматограммы продукта I записаны на приборе Стоп-4 с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой ( $300 \times 0,3$  см). Газ-носитель азот, скорость 30 мл/мин. Хроматографирование образцов проводили на полиметилфенилсилоксановом масле (ПМФС-4), нанесенном в количестве 15% на хроматон N-AW DMCS, при температуре колонки  $150^\circ\text{C}$ , испарителя  $220^\circ\text{C}$ , детектора  $220^\circ\text{C}$ . Время выхода соединения I 170 с.

ТСХ реакционной смеси и продуктов I и II проводили на пластинках Silufol UV-254 в хлороформе и системе хлороформ—ацетон, 3 : 1; проявление подкисленными растворами  $\text{KMnO}_4$  и 2,4-динитрофенилгидразина, а также спиртовым раствором бромфенолового синего и парами йода.

**2,5-Диэтокси-2,5-дигидрофуран (I).** Перемешивают 23,8 г (0,35 моль) фурана, 75 мл (0,70 моль) 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 2,1 г (0,007 моль)  $\text{VOSO}_4$  в 100 мл этанола при комнатной температуре 6 ч. Реакционную смесь экстрагируют эфиром, экстракт сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , фильтруют и отгоняют растворитель. Перегонкой остатка в вакууме получают 6,6 г продукта I. Выход 12% от прореагировавшего фурана.  $T_{\text{кип}} 70...75^\circ\text{C}$  (10 мм рт. ст.);  $n_D^{20} 1,4340$ ;  $d_4^{20} 1,0031$ . Лит.  $T_{\text{кип}} 71...73^\circ\text{C}$  (12 мм рт. ст.);  $n_D^{20} 1,4309$ ;  $d_4^{20} 1,0019$  [9]. ИК спектр: 1115 и 1130 ( $\text{C—O—C}$ ), 1350 и 1370 ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 1635 ( $\text{C—C}$ ), 2895, 2940 и 2990  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C—H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), *цис*-изомер: 14,92 ( $\text{CH}_3$ ), 62,27 ( $\text{O—CH}_2$ ), 105,88 ( $\text{C}_{(2)}$  и  $\text{C}_{(5)}$ ), 130,98 м. д. ( $\text{C}_{(3)}$  и  $\text{C}_{(4)}$ ); *транс*-изомер: 15,03 ( $\text{CH}_3$ ), 62,67 ( $\text{O—CH}_2$ ), 107,36 ( $\text{C}_{(2)}$  и  $\text{C}_{(5)}$ ), 131,41 м. д. ( $\text{C}_{(3)}$  и  $\text{C}_{(4)}$ ). Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ), *цис*-изомер: 1,24 (6H, т,  $\text{CH}_3$ ); 3,68 (4H, м,  $\text{OCH}_2$ ); 5,68 (2H, м, 2- и 5-H); 6,07 м. д. (2H, м, 3- и 4-H); *транс*-изомер: 1,24 (6H, т,  $\text{CH}_3$ ); 3,68 (4H, м,  $\text{OCH}_2$ ); 5,86 (2H, м, 2- и 5-H); 6,09 м. д. (2H, м, 3- и 4-H). Найдено, %: C 60,54; H 8,86.  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 60,74; H 8,92.

**Дигидразон малеинового диальдегида (II).** К спиртовому раствору 0,79 г (0,005 моль) ди-ацетала I добавляют 2,48 г (0,0125 моль) 2,4-динитрофенилгидразина в виде подкисленного  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% водно-спиртового раствора, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и спиртом, сушат. Получают 2,48 г красно-оранжевых кристаллов продукта II. Выход 96%.  $T_{\text{пл}} 310^\circ\text{C}$  (разл.). ИК спектр: 1365 ( $\text{C}_{(\text{аром})—NH}$ ); 1495, 1520, 1585, 1610 и 3300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C=C}$ ,  $\text{C=N}$ ,  $\text{C}_{(\text{аром})—H}$  и  $\text{N—H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO-D}_6$ ): 115,38 ( $\text{C}_{(\text{алиф})—H}$ ); 116,53 ( $\text{C}_{(\text{аром})—NH}$ ); 122,68 ( $\text{C}_{(\text{аром})—H}$ ); 129,57 ( $\text{C—NO}_2$ ); 146,23 м. д. ( $\text{C=N}$ ). Найдено, %: C 43,41; H 2,78; N 25,18.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_8$ . Вычислено, %: C 43,27; H 2,70; N 25,23.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Посконин В. В., Бадовская Л. А.* // ХГС. — 1998. — № 6. — С. 742..
2. *Пономарев А. А., Маркушина И. А.* // Уч. зап. Саратов. гос. ун-та. Вып. хим. — 1959. — Т. 71. — С. 135.
3. *Samizu Kiyohiro, Ogasawara Kanio.* // Heterocycles. — 1994. — Vol. 38. — P. 1745.
4. *Stoll A., Becker B., Jucker E.* // Helv. chim. acta. — 1952. — Vol. 35. — P. 1265.
5. *Saito I., Kuo Y.-H., Matsuura T.* // Tetrah. Lett. — 1986. — Vol. 27. — P. 2757.
6. *Ogumi Z., Ohhashi S., Takehara Z.* // J. Chem. Soc. Japan. — 1984. — N 11. — P. 1788.
7. *Schenck G. O.* // Lieb. Ann. Chem. — 1953. — Bd 584. — S. 156.
8. *Feringa B. L., Butselaar R. J.* // Tetrah. Lett. — 1982. — Vol. 23. — P. 1941.
9. *Clauson-Kaas N., Limborg F., Fakstrop J.* // Acta chem. scand. — 1948. — Vol. 2. — P. 109.
10. *Catala F., Defaye J.* // Comp. Rend. Acad. Sci. — 1964. — Vol. 258. — P. 4094.
11. *Foot S., Wexler S.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1964. — Vol. 86. — P. 3879.
12. *Гвоздецкая В. П.* Дис...канд. хим. наук. — Краснодар, 1974. — 118 с.
13. *Clauson-Kaas N., Fakstrop J.* // Acta chem. scand. — 1947. — Vol. 1. — P. 415.
14. *Посконин В. В., Поварова Л. В., Бадовская Л. А.* // ХГС. — 1996. — № 5. — С. 633.
15. *Ионин И. Б., Ершов Б. А., Кольцов А. И.* // ЯМР-спектроскопия в органической химии. — Л.: Химия, 1983. — С. 30, 37, 38.
16. *Sheldon R. A., Kochi J. K.* Metal-catalyzed oxidations of organic compounds. — N. Y.: Intersci. Publ., 1981. — 424 p.
17. *Вольнов И. И.* Пероксикомплексы ванадия, ниобия и тантала. — М.: Наука, 1987. — 184 с.
18. *Luo Y., Kustin K., Epstein I. R.* // Inorg. Chem. — 1988. — Vol. 27. — P. 2489.
19. *Virtanen P. O. I., Puutio.* // Finn. Chem. Lett. — 1981. — N 1. — P. 49.
20. *Гехман А. Е., Мусеева Н. И., Мусеев И. И.* // Изв. АН. Сер. хим. — 1995. — № 4. — С. 605.
21. *Gollnick K., Griesbeck A.* // Tetrahedron. — 1985. — Vol. 41. — P. 2057.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар 350072, Россия  
e-mail: nemol@csrt.kubstu.ru

Поступило в редакцию 09.09.97  
После переработки 27.01.98