

В. В. Посконин

**РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФУРАНОВЫХ
И ГИДРОФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.**

**8*. СИНТЕЗ 4-ГИДРОКСИ-3-ОКСО-5-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-2(3Н)-ФУРАНОНА
ОКИСЛЕНИЕМ ФУРФУРОЛА В СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ H_2O_2 - VOSO_4 -ЭТАНОЛ**

Впервые изучены особенности окисления фурфурола водным пероксидом водорода в присутствии сульфата ванадила и этанола. Установлено, что данная реакция протекает с образованием ранее неизвестных продуктов окисления фурановых соединений, один из которых выделен из реакционной среды в виде этилового эфира. Спектральными методами и качественными реакциями установлено, что данный продукт представляет собой 4-гидрокси-3-оксо-5-этоксикарбонил-2(3Н)-фуранон.

Ключевые слова: пероксид водорода, фурфурол, ванадиевый катализатор, окисление.

Ранее было установлено, что окисление фурановых соединений водным пероксидом водорода в присутствии ванадиевого катализатора является сложным многонаправленным процессом [2, 3]. Основными факторами, влияющими на состав образующихся продуктов, являются природа заместителя в фурановом ядре и тип используемого органического растворителя [2, 4–6]. При изучении совместного действия этих и других факторов выявлены условия окисления фурфурола **1** и фурана **2**, приводящие к преимущественному образованию известных малодоступных продуктов: 5-гидрокси-2(5Н)-фуранона (**3**) и его производных [7–9], янтарной кислоты [2], амида 2-фуранкарбоновой кислоты [2] и 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофурана (**4**) [10, 11]. При этом оказалось, что добавление этанола в систему окисления соединения **2** способствует ускорению процесса и накоплению его промежуточных продуктов – диальдегидов, полуацеталей и карбоновых кислот за счет их частичного связывания в соответствующие ацетали и сложные эфиры.

В связи с этим представилось интересным изучить возможность расширения синтетических возможностей окисления альдегида **1** водным пероксидом водорода в присутствии соединения ванадия(IV, V) путем введения в реакционную среду этанола или 1-бутанола. Ранее реакции фурфурола с H_2O_2 в системах, одновременно содержащих металло-содержащий катализатор и спирт, не изучались.

* Сообщение 7 см. [1].

Окисление альдегида **1** в водно-спиртовых средах проводили в

сопоставлении с его ранее изученной реакцией в воде. В качестве катализатора использовали сульфат ванадила VOSO_4 , существующий в водных растворах H_2O_2 в виде пероксокомплексов ванадия(V). Катализатор брали в количестве, ранее подобранном для реакции окисления соединения **1** водным пероксидом водорода. Условия опытов приведены в табл. 1.

В опытах 2–4 вместо расчетного количества воды в реакционную смесь вносили такой же объем этанола или 1-бутанола.

Обнаружено, что каталитическое окисление фурфурола в водных растворах спиртов существенно отличается от его реакции в воде. Если для полного превращения 1 моль альдегида **1** в воде (опыт 1) требовалось 3.2 моль H_2O_2 , то в присутствии спиртов (опыты 2 и 4) при этом соотношении достигалась заметно меньшая степень превращения. Для полного превращения 1 моль фурфурола в водном этаноле (опыт 3) потребовалось 3.5 моль H_2O_2 .

Характерно, что при введении этанола наблюдалось заметное ускорение процесса, тогда как в присутствии 1-бутанола это ускорение было незначительным.

Главными продуктами окисления фурфурола в системе водный H_2O_2 – VOSO_4 являются C_4 -карбоновые кислоты (табл. 1, опыт 1). Основная из них – *цис*- β -формилакриловая кислота (**5**), выделенная по ранее разработанной нами методике в виде таутомерного фуранона **3** [2, 8, 12]. В меньшем количестве накапливаются *транс*-изомер β -формилакриловой кислоты (**6**), малеиновая и фумаровая кислоты (**7**) и (**8**), янтарная кислота (**9**), 2(5H)-фуранон (**10**), выходы которых устанавливали известными хроматографическими и полярографическими методами [2, 8, 12].

Т а б л и ц а 1

Результаты окисления фурфурола **1** водным H_2O_2 в присутствии VOSO_4
в водной и водно-спиртовых средах при 60 °С
(1 : H_2O_2 : VOSO_4 = 1 : 3.2 : 0.005; $i_{\text{исх}}$ = 1.2 моль/л)

№ опыта	Сорас- творю- тель	Степень превра- щения фурфурола, %	$\tau_{1/2}$, мин	Время полного расходования H_2O_2 , ч	Продукты, %*				
					Кислоты				Фура- нон 10
					5 + 6	7 + 8	9	12	
1	–	100	42	6.5	40	9	12	< 1	8
2	EtOH	87	29	2.5	21	6	10	13	8
3	EtOH	100**	–***	3	15	5	8	11	6
4	<i>n</i> -BuOH	40	37	6	< 1	< 1	16	9	10

* От прореагировавшего фурфурола.

** Достигалось в присутствии 3.5 моль H_2O_2 на 1 моль фурфурола.

*** Не определялось.

При добавлении спиртов общий выход этих продуктов снижался с 70 до 35–45% (опыты 2–4), а при дальнейшем увеличении количества

органического растворителя приближался к нулю. В первую очередь это происходило за счет резкого падения выхода кислоты **7**. Примечательно, что при этом наблюдалось также снижение выхода главного побочного продукта окисления альдегида **1** – муравьиной кислоты (**11**), образующейся в результате окислительного расщепления связи С–С между гетероциклом и заместителем [2, 13, 14]. Одновременно, как и можно было ожидать на основании результатов работ [13, 14], в опытах 2–4 заметно увеличивался выход 2-фуранкарбоновой кислоты (**12**).

На основании работ [15–17] предполагалось, что спирты в системе H_2O_2 –соединение ванадия будут окисляться до соответствующих альдегидов и карбоновых кислот. Методом ГЖХ и качественными реакциями установлено, что эти соединения действительно образуются в опытах 2–4, однако их выход не превышает 2–5%.

Методом ТСХ установлено, что основными продуктами превращения фурфурола в системе H_2O_2 – $VOSO_4$ –спирт являются новые соединения, не образующиеся в других условиях окисления фуранов. Смесь этих продуктов была получена концентрированием оксидата из опыта 3 и представляла собой очень вязкое трудно кристаллизующееся вещество, которое легко осмолялось в условиях перегонки при пониженном давлении. При взаимодействии с раствором NaOH или Na_2CO_3 новые продукты образовывали соли, что позволило отнести их к классу карбоновых кислот.

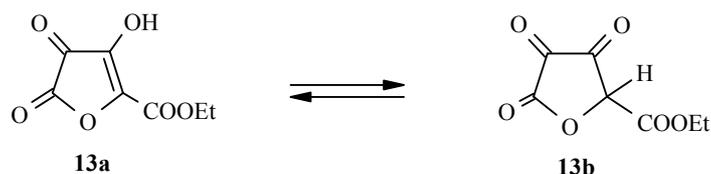
В связи с этим кислоты, полученные окислением альдегида **1** в водном этаноле, были превращены в их сложные эфиры. Для этого из спиртового оксидата методом азеотропной перегонки удаляли воду, добавляли этанол и вели этерификацию кислотных продуктов по обычной методике. Перегонкой образовавшейся смеси при пониженном давлении в индивидуальном виде получили ее основной компонент, спектральные характеристики которого приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Спектральные характеристики фуранона **13**

Соединение	ИК спектр, ν , cm^{-1}	Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц)	Масс-спектр, m/z (I , %)
13a + 13b	1160–1260 (C–O–C), 1630 (C=C), 1710, 1715 (C=O _{кетон}), 1730 (C=O _{сложноэфир}), 1770, 1745 (C=O _{лакт}), 3500 (ОН)	1.22 (3H, т, $J = 7$, CH_3); 4.08 (2.5–2.8 H, м, $OCH_2 + H-5$); 6.20–7.10 (0.2–0.5 H, оч. уш, ОН)	186 $[M]^+$ (0.3), 144 (11), 130 (29), 129 (11), 128 (13), 127 (21), 101 (52), 100 (41), 99 (23), 83 (15), 73 (21)

Спектральные данные дают основание предполагать, что выделенный продукт представляет собой 4-гидрокси-3-оксо-5-этоксикарбонил-2(3H)-фуранон (**13**), существующий в виде таутомерных форм **13a** и **13b**:

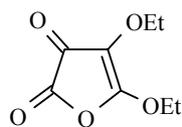


В ИК спектре продукта **13** присутствует ряд сильных полос в области 1710–1770 см⁻¹, позволяющих говорить о наличии в его молекуле кетонной, сложноэфирной и лактонной оксогрупп. Присутствие гидроксильной группы и связи С=С также подтверждается соответствующими максимумами поглощения (табл. 2). Наличие полос, соответствующих группировке С–О–С, свидетельствует о циклической форме молекулы эфира **13**.

В спектре ЯМР ¹Н продукта **13** присутствуют сигналы, обусловленные резонансом протонов метильной и гидроксильной групп. Мультиплет, наблюдаемый в области 4.08 м. д., по-видимому, обусловлен наложением сигналов протонов группы СН₂ и протона в положении 5 фуранона **13b**. Соотношение интенсивностей сигналов данного мультиплета и группы ОН меняется в зависимости от концентрации соединения **13** и типа растворителя (ССl₄, СНCl₃, СО(СD₃)₂), что можно объяснить изменением интенсивности сигнала Н-5 в результате смещения равновесия между кетоенольными таутомерами эфира **13**. Это позволяет говорить о том, что 20–50% молекул полученного эфира может находиться в енольной форме **13a**.

В масс-спектре соединения **13** присутствует молекулярный ион с массой 186 а. е. м. Максимальную интенсивность имеет ион *m/z* 29. Другие наиболее интенсивные осколочные ионы приведены в табл. 2.

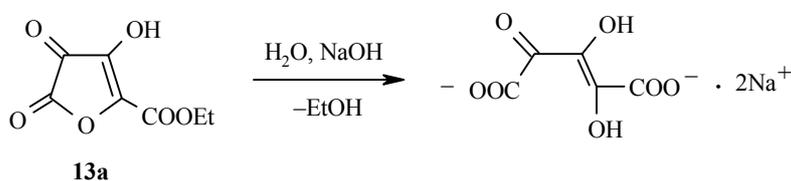
Среди теоретически возможных продуктов окисления альдегида **1** молекулярную массу 186 а. е. м. могут иметь только соединения **13** и **14**, однако структура последнего вещества не соответствует данным элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии.



14

Дополнительные доказательства в пользу существования выделенного продукта в виде структур **13a** и **13b** получены с помощью качественных реакций. Этанольный раствор соединения **13** при добавлении 1% раствора FeCl₃ мгновенно приобретал интенсивную темную желто-оранжевую окраску, что указывало на присутствие енольной группы. Наличие 1,2-дикетонной группировки подтверждено с помощью известных методик [18] (положительная реакция с гидросиламином и NiCl₂ в парах аммиака, образование окрашенных комплексов с тиофеном). Наличие связи С=С подтверждается мгновенным обесцвечиванием бромной воды при ее добавлении к спиртовому раствору продукта **13**. С водным раствором

AgNO₃ эфир **13** не взаимодействует, что говорит об отсутствии эндиольной группировки в его таутомерных формах. Однако эта реакция быстро протекает в щелочной среде, что можно объяснить легким гидролизом и раскрытием лактонного цикла соединения **13** при pH>7:



Преобладание таутомерной формы **13a** можно объяснить наличием в молекуле соединения **13** электроноакцепторных заместителей, стабилизирующих енольную группировку [19, 20].

Рассмотренное выше строение сложного эфира **13** позволяет предположить, что одним из основных продуктов окисления фурфурола в системе водный H₂O₂-VOSO₄-этанол является 4-гидрокси-5-карбокси-3-оксо-2(3H)-фуранон (**15**).

Изменение направленности окисления фурфурола в изученных условиях по сравнению с водой может быть связано со способностью спиртов облегчать разрыв связей в молекулах пероксидов и повышать эффективный заряд ионов ванадия(V) [21, 22].

Примечательно, что кислота **12** в водно-спиртовых средах окисляется значительно медленнее фурфурола. Это позволяет предположить, что она не является основным интермедиатом в процессе образования продукта **15**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектр соединения **13** снимали на спектрометре Specord-40 M (Германия) в вазелиновом масле в диапазоне 800–3800 см⁻¹ (призмы NaCl и KBr), спектр ЯМР ¹H – на приборе Bruker WM-200 (250 МГц) в CCl₄, внутренний стандарт ТМС, масс-спектр – на приборе CH-6 с прямым вводом вещества в ионный источник при энергии ионизации 70 эВ, токе эмиссии 10 мА и температуре 120 °С. ТСХ реакционных смесей и выделенного продукта **13** получали на пластинах Silufol UV-254 в хлороформе или в системе хлороформ–ацетон, 3 : 1, проявляли подкисленными растворами KMnO₄ и 2,4-динитрофенилгидразина, спиртовым раствором бромфенолового синего и в парах иода.

Выходы карбоновых кислот **5–9** (в виде их этиловых эфиров) и фуранона **10** определяют методом ГЖХ. Эфиры кислот получают кипячением концентратов реакционных смесей в системе этанол–хлороформ–бензолсульфокислота (см. методику синтеза соединения **13**). Анализ продуктов этерификации проводят на приборе Chrom-4 (Чехословакия) с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой (300 × 0.3 см), содержащей полиметилфенилсилоксановое масло (ПМФС-4) в количестве 15% на хроматоне N-AW DMCS. Температуры колонки, испарителя и детектора 150, 220 и 220 °С соответственно. Газ-носитель азот, скорость 30 мл/мин. Время удерживания фуранона **10**, 5-этокси-2(5H)-фуранона (продукта взаимодействия кислоты **5** с этанолом), диэтиловых эфиров fumarовой и maleиновой кислот, соответственно, 2.65–2.75, 4.15–4.30, 5.30–5.50

и 6.35–6.50 мин. Эти же условия хроматографирования используют для определения выходов продуктов окисления этанола и 1-бутанола.

Содержание изомеров β-формилакриловой кислоты **5** и **6**, малеиновой и фумаровой кислот **7** и **8** в реакционных смесях определяют полярографическим методом. Из реакционной смеси, полученной в опытах 1–4, отбирают пробу 0.5 мл, которую растворяют в фоновом растворе (0.1 М HClO₄ или фосфатной буферной смеси с pH 7.4), доводят им же до объема 50 мл и перемешивают. Пробы анализируют через 1 сут на полярографе LP-70 в термостатируемой ячейке с ртутным капельным электродом ($m = 1.59$ мг/с; $t = 3.66$ с при потенциале -1.0 В и 25 ± 0.2 °С), электрод сравнения нормальный каломельный. Потенциалы полуволн восстановления соединений **5–8** в 0.1 М HClO₄ равны 0.38–0.40 (для изомеров **5** и **6**) и 0.67 В (для изомеров **7** и **8**). Потенциал полуволн восстановления соединений **7** и **8** в фосфатной буферной смеси находится в области 1.45–1.50 В. Концентрации определяемых веществ в пробах устанавливают по калибровочным графикам.

Методики окисления фурфурола. Опыт 1. К раствору 0.064 г ($3 \cdot 10^{-4}$ моль) VOSO₄·3H₂O в 30.3 мл воды и 14.7 мл (0.192 моль) 38.5% H₂O₂ добавляют 5 мл (0.060 моль) фурфурола, перемешивают при 60 °С до полного превращения H₂O₂ и образующихся органических пероксидов (отсутствие цветной реакции с раствором KI).

Опыты 2–4 проводят по методике опыта 1, вместо указанного количества воды добавляют такой же объем этанола или 1-бутанола.

Синтез 4-гидрокси-3-оксо-5-этоксикарбонил-2(3Н)-фуранона (13). Раствор 15 мл (0.18 моль) фурфурола и 0.192 г ($9.1 \cdot 10^{-4}$ моль) VOSO₄·3H₂O в 135 мл (1.56 моль) 37.5% H₂O₂ и 300 мл этанола перемешивают 12 ч при 60 °С. Растворитель удаляют, к остатку добавляют 30 мл этанола, 60 мл хлороформа и 0.5 г бензолсульфонокислоты и кипятят с азеотропной отгонкой воды в течение 10–12 ч, упаривают, экстрагируют эфиром, промывают раствором NaHCO₃ и водой, сушат над Na₂SO₄, перегоняют при пониженном давлении, получают эфир **13** с выходом 23% (от исходного фурфурола). Т. кип. 167–272 °С (18 мм рт. ст.). Найдено, %: С 45.16; Н 3.22. С₇H₆O₆. Вычислено, %: С 45.23; Н 3.11.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. А. Бадовская, В. М. Латашко, В. В. Посконин, Е. П. Грунская, З. И. Тюхтенева, С. Г. Рудакова, С. А. Пестунова, С. А. Саркисян, *ХГС*, 1194 (2002). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **38**, 1040 (2002)].
2. В. В. Посконин, Дис. докт. хим. наук, Краснодар, 2001.
3. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, *ХГС*, 1462 (1991). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **27**, 1177 (1991)].
4. В. В. Посконин, Л. В. Поварова, Л. А. Бадовская, *ХГС*, 633 (1996). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **32**, 543 (1996)].
5. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, в кн. *Химия и химическая технология фурановых соединений*, Межвуз. сб. науч. тр. Краснодар. политехн. ин-та, Краснодар, 1987, с. 38.
6. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Е. П. Грунская, А. В. Саркисян, Л. В. Поварова, в кн. *Химия и химическая технология фурановых соединений*, Межвуз. сб. науч. тр. Кубан. гос. технол. ун-та, Краснодар, 1996, с. 56.
7. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Пат. РФ 1715806; *Б. И.*, № 4, 36 (1992).
8. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, С. П. Гаврилова, В. Г. Кульневич, *ЖОрХ*, **25**,

- 1701 (1989).
9. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Пат. РФ 1703647; *Б. И.*, № 1, 22 (1992).
 10. В. В. Посконин, Л. В. Поварова, Л. А. Бадовская, *ХГС*, 893 (1998). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **34**, 771 (1998)].
 11. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Л. В. Поварова, Пат. РФ 12124508; *Б. И.*, № 1, 38 (1999).
 12. Н. К. Стрижов, В. В. Посконин, Е. П. Купина, *Пищевая технология*, № 5–6, 29 (1999).
 13. Л. А. Бадовская, Дис. докт. хим. наук, Краснодар, 1982.
 14. В. Г. Кульневич, Л. А. Бадовская, *Успехи химии*, **44**, 1256 (1975).
 15. У. Уотерс, *Механизм окисления органических соединений*, Мир, Москва, 1966.
 16. Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков, *Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений*, Наука и техника, Минск, 1975.
 17. В. С. Gilbert, R. O. C. Norman, R. C. Sealy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 824 (1974).
 18. Ф. Файгль, *Капельный анализ органических веществ*, Госхимиздат, Москва, 1962, 323.
 19. А. Катрицкий, А., Д. Лаговская, *Химия гетероциклических соединений*, Мир, Москва, 1963.
 20. Y. S. Rao, *Chem. Rev.*, **76**, 625 (1976).
 21. П. Бончев, *Комплексообразование и каталитическая активность*, Мир, Москва, 1975, 126.
 22. Ю. Л. Спиринов, В. К. Грищенко, Г. И. Кочетова, *Теор. и эксперим. химия*, **8**, 532 (1972).

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

Поступило 24.02.2005
После переработки 15.01.2008