

В. В. Посконин, Л. А. Бадовская

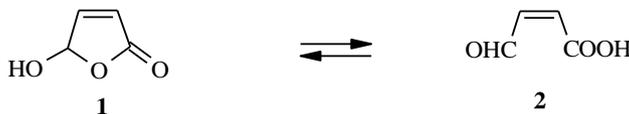
НЕОБЫЧНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ
5-ГИДРОКСИ-2(5Н)-ФУРАНОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Впервые экспериментально обнаружено превращение в водном растворе 5-гидрокси-2(5Н)-фуранона в янтарную кислоту, свидетельствующее о возможности образования и гидролиза его ранее неизвестных таутомерных форм. Установлено ускоряющее влияние повышенных значений рН и температуры на изученную реакцию. Предложена схема образования янтарной кислоты из 5-гидрокси-2(5Н)-фуранона.

Ключевые слова: 5-гидрокси-2(5Н)-фуранон, янтарная кислота, равновесие в растворах.

5-Гидрокси-2(5Н)-фуранон (**1**), используемый в синтезе гетероциклических соединений [1–5], является циклической формой *цис*-β-формил-акриловой кислоты (**2**) (схема 1). В основе подвижного равновесия, существующего между структурами **1** и **2**, лежит механизм кольчатоцепной таутомерии [6–8]. Ранее нами были выявлены условия, способствующие сдвигу этого равновесия в сторону циклической формы **1**. Это позволило выделить ее из смеси с таутомером **2**, образующейся при окислении фурфурола пероксидом водорода в присутствии соединений ванадия [1, 9, 10].

Схема 1



В то же время последние результаты, полученные при исследовании поведения гидроксифуранона **1** в водных средах, указывали на возможность протекания в определенных условиях более сложных, по сравнению со схемой 1, его таутомерно-гидролитических превращений. При их изучении нами впервые установлено образование янтарной кислоты (**3**) в водных растворах лактола **1** при рН 1–10.

При нагревании водного раствора фуранона **1** (концентрация 1.2 моль/л) при 60 °С в течение 3 ч выход кислоты **3** составил 3%. При увеличении продолжительности нагрева до 24 ч ее выход возростал до 13%. Повышение кислотности среды до рН 1–3 (путем внесения соответствующего количества хлорной кислоты), так же, как и снижение температуры, приводило к замедлению процесса образования продукта **3**. Наоборот, в средах с повышенной основностью (при рН >8) рассматриваемая реакция резко ускорялась. Так, в растворах NaOH с рН около 9–10 при 70–80 °С в течение нескольких минут наблюдалось практическое полное превращение соединения **1** в кислоту **3**.

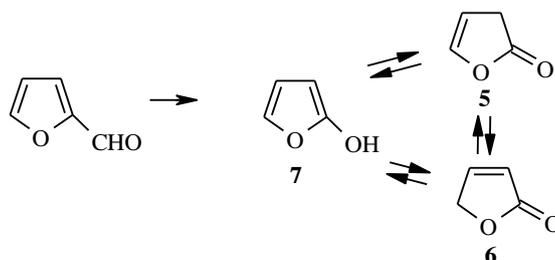
Проведено полярографическое исследование слабokonцентрированных растворов фуранона **1** (концентрация $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 0–4), продутых азотом и выдержанных в течение 1 года при комнатной температуре в отсутствие кислорода воздуха. Полученные результаты подтвердили факт ускорения превращения соединения **1** в кислоту **3** при уменьшении концентрации протонов.

Продукт **3** выделен из реакционной смеси в виде диэтилового эфира **4**. Спектральные и другие характеристики этого эфира и полученной при его кислотном гидролизе кислоты **3** соответствовали данным эталонных образцов указанных соединений.

Изложенные выше результаты позволили рассматривать кислоту **3** в качестве конечного продукта ранее неизвестных таутомерных превращений фуранона (**1**).

В работе [11] одним из нас среди основных продуктов окисления фурфурола водным пероксидом водорода были обнаружены 2(3Н)- и 2(5Н)-фураноны (**5**) и (**6**). Их образование в этих условиях объяснялось изомеризацией неустойчивого промежуточного продукта реакции – 2-гидроксифурана (**7**) по типу кето-енольного равновесия (схема 2).

Схема 2

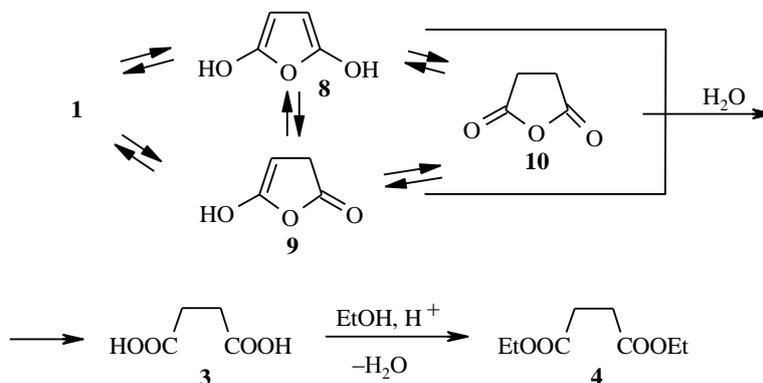


Мы предполагаем, что подобный механизм, связанный с миграцией протона, находящегося в положении 5 лактонного цикла, и протекающий без раскрытия последнего, возможен и для гидроксигидрофуранона **1**. Согласно этому механизму соединение **1** находится в равновесии с весьма неустойчивыми таутомерными формами – 2,5-дигидроксифураном (**8**), 5-гидрокси-2(3Н)-фураноном (**9**) и янтарным ангидридом (**10**). Последнее соединение гидролизуеться в водной среде с образованием янтарной кислоты **3** (схема 3). С данной схемой согласуется описанное выше влияние на обсуждаемую реакцию кислот и оснований.

Добавление аналитических реагентов, вступающих в специфические реакции с ангидридами дикарбоновых кислот ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} + \text{FeCl}_3$ [12]) и енолами (FeCl_3 , этанол [13]), к фуранону **1** или его растворам в безводных растворителях в различных условиях (при разных температурах, в присутствии кислот, или оснований, или без них) не привело к открытию искомых группировок. Этот результат можно объяснить тем, что в отсутствие воды равновесие между фураноном **1** и его таутомерами **8–10** практически полностью сдвинуто в сторону первого соединения. В водной среде данное равновесие может смещаться в сторону указанных интермедиатов за счет их быстрого необратимого превращения в конечный продукт **3**.

Использование указанных выше аналитических реагентов в качестве «ловушек» таутомеров **8–10** оказалось невозможным из-за их быстрых конкурирующих реакций с исходным веществом **1**, приводящих соответственно к оксиму и Fe (III)-соли β-формилакриловой кислоты.

Схема 3



Таким образом, янтарная кислота (**3**), образующаяся в процессах перекисного окисления фурфурола, является, по-видимому, продуктом превращений не только ее известных предшественников **5** и **7**, но и гидросигидрофуранона (**1**) (через его предполагаемые неустойчивые формы **8** и **9**).

Установленная возможность достаточно легкого превращения в водных средах 5-гидрокси-2(5H)-фуранона (**1**) в янтарную кислоту (**3**) учитывалась нами при планировании синтезов на его основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения янтарной кислоты (3**) из 5-гидрокси-2(5H)-фуранона (**1**).** Раствор 1.0 г (10 ммоль) фуранона **1** в 8.6 мл воды перемешивают при 60 °С в течение 3–24 ч. Реакционную смесь упаривают при пониженном давлении, к остатку добавляют 5 мл этанола, 10 мл хлороформа и небольшое количество *n*-TsOH и кипятят с азеотропной отгонкой воды в течение 10 ч. Полученные продукты этерификации анализируют методом ГЖХ на приборе Chrom-4 (Чехословакия) с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой (300 × 0.3 см). Газ-носитель – азот, скорость 30 мл/мин. Этиловые эфиры карбоновых кислот количественно определяют на полиметилфенилсилоксановом масле (ПФМС-4), (15% на хроматоне N-AW DMCS) при температуре: колонки 150 °С, испарителя 220 °С, детектора 220 °С. Время выхода диэтилового эфира **4** составляет 345–355 с.

Методика обнаружения ангидридов дикарбоновых кислот в неводных растворах 5-гидрокси-2(5H)-фуранона. Смешивают 1–2 капли пробы реакционной смеси (полученной нагреванием водных растворов фуранона **1** при различных значениях pH и 60–80 °С, с 3–4 каплями свежеприготовленного раствора реагента (0.5% спиртового раствор FeCl₃, подкисленный HCl и насыщенный NH₂OH·HCl). Смесь упаривают, для открытия ангидрида добавляют несколько капель воды. Изменения цвета смеси во всех случаях не наблюдалось.

Методика обнаружения енолов в неводных растворах 5-гидрокси-2(5H)-фуранона. Добавляют 1–2 капли 1% спиртового раствора FeCl₃ к спиртовому раствору пробы реакционной смеси. Изменения цвета раствора не наблюдалось.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, С. П. Гаврилова, В. Г. Кульневич, *ЖОрХ*, **25**, 1701 (1989).
2. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, А. В. Бутин, *ЖОрХ*, **33**, 574 (1997).
3. W. S. Faber, J. Kok, B. de Lange, B. L. Feringa, *Tetrahedron*, **50**, 4775 (1994).
4. F. Faringa, M. R. Martin, M. V. Martin, A. M. de Guerenу, *Heterocycles*, **38**, 1307 (1994).
5. P. Oravec, L. Fiserа, N. Pronayova, R. Gazo, *Chem. Pap.*, **46**, 104 (1992).
6. Р. Э. Валтер, *Успехи химии*, **42**, 1060 (1973).
7. В. М. Андреев, Г. П. Кугатова-Шемякина, С. А. Казарян, *Успехи химии*, **37**, 559 (1968).
8. И. А. Кузовникова, Л. А. Бадовская, Я. И. Турьян, В. Г. Кульневич, *ХГС*, 737 (1974).
9. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Пат. РФ 1715806; *Б. И.*, № 4, 1992.
10. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, *ХГС*, 1462 (1991).
11. В. Г. Кульневич, Л. А. Бадовская, *ХГС*, 1314 (1978).
12. Ф. Файгль, *Капельный анализ органических веществ*, Госхимиздат, Москва, 1962, 323.
13. *Органикум*, Мир, Москва, 1979, **2**, 79.

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

Поступило в редакцию 20.09.2000