

Р. И. Пономаренко, Л. А. Бадовская, В. М. Латашко

РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФУРАНОВЫХ И ГИДРОФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

8*. ПРЕВРАЩЕНИЯ 2(5Н)-ФУРАНОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В СРЕДАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ pH

Впервые изучена реакция 2(5Н)-фуранона с водным пероксидом водорода в средах со значениями pH в диапазоне 1–8 в отсутствие катализаторов. Обнаружено, что при pH 3–8 2(5Н)-фуранон почти количественно превращается в янтарную кислоту, причем снижение кислотности среды облегчает реакцию. Обсуждается возможная схема превращений 2(5Н)-фуранона в условиях реакции.

Ключевые слова: пероксид водорода, 2(5Н)-фуранон, янтарная кислота, буферные растворы.

В предыдущей статье нами были описаны синтез 2(5Н)-фуранона (**1**) из фурфурола и некоторые его реакции, в том числе окисление действием H_2O_2 в присутствии соединений Mo(VI) и Cr(VI) при pH 1–2, протекающее крайне трудно [1].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования взаимодействия фуранона **1** с водным пероксидом водорода в средах со значениями pH 1–8 в отсутствие соединений металлов переменной валентности. Эта реакция, ранее систематически не изучавшаяся, представляет самостоятельный интерес для химии гидрофуранонов, в частности, для выявления возможностей селективного синтеза отдельных продуктов.

Реакция фуранона **1** с H_2O_2 при различных значениях pH исследовалась в буферных растворах с начальными концентрациями указанных реагентов 1.0 и 1.5 моль/л, соответственно, и одинаковой во всех опытах начальной ионной силой 3 моль/л. За расходом исходных соединений, накоплением продуктов и конечным составом реакционных смесей следили с помощью титриметрии, а также спектральных методов, БХ и ТСХ. При проведении реакции в каждом из изученных интервалов pH поддерживалась соответствующая температура, достаточная для полной конверсии фуранона **1** за 5 ч (см. таблицу).

При pH >8 реакцию не проводили из-за активного разложения H_2O_2 в этих условиях.

Как видно из таблицы, снижение кислотности среды способствовало более интенсивному протеканию процесса. Наиболее легко и с заметным выделением теплоты он проходил при pH 7–8. Примечательно, что при pH ~1 и температуре 100 °С фуранон **1** за 5 ч не претерпел каких-либо превращений.

* Сообщение 7 см. [1].

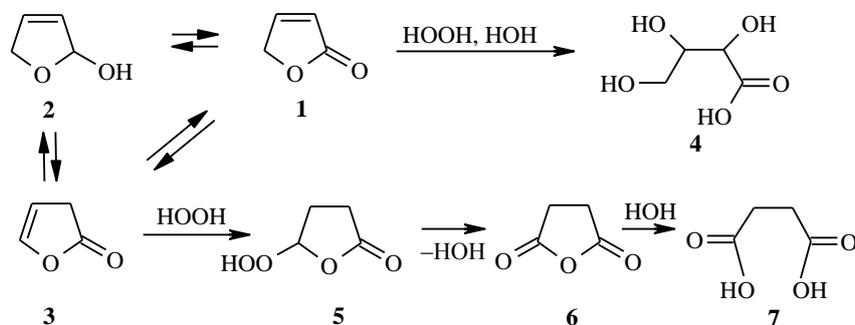
**Условия полной конверсии 2(5Н)-фуранона (1) за 5 ч
при молярном соотношении 1–H₂O₂, 1.0:1.5**

Опыт	pH	Температура, °С
1*	3–4	95–100
2	4–5	70–75
3	5–6	60–65
4	6–7	40–45
5	7–8	20–25

* Конверсия составила 50%.

Окисление фуранона **1** в опытах 1–5 заканчивается почти количественным образованием янтарной кислоты. На промежуточных стадиях реакции хроматографически обнаружен органический пероксид. Из реакционных систем янтарная кислота выделена с выходом ~60% от теоретического. Потери этого продукта связаны с трудностью его отделения от компонентов буфера. Образуются также следовые количества яблочной и неидентифицированной гидроксикислоты. Следует отметить, что малеиновая и фумаровая кислоты, неизменно сопутствующие фуранону **1** при перекисном окислении фурфурола, при окислении самого фуранона **1** не обнаружены.

Для объяснения образования янтарной кислоты из фуранона **1** мы исходили из известных данных об его изомеризации в менее стабильные 2-гидроксифуран **2** и 2(3Н)-фуранон **3** [2].



Необратимое превращение изомера **1**, **2** или **3** должно приводить к сдвигу равновесия в его сторону. В изучаемой реакции оно возможно под действием водного H₂O₂. Известно, что повышение pH приводит к возрастанию нуклеофильности H₂O₂ [3]. Среди изомеров **1–3** наибольшую активность в реакции с нуклеофильными реагентами следует ожидать у лактонов **1** и **3**, так как гидроксифуран **2** имеет повышенную электронную плотность в цикле. Возможным продуктом взаимодействия соединения **1** с H₂O₂ является 2,3,4-тригидроксибутановая кислота **4**, которая если и образуется в результате реакции, то, как отмечено выше, в очень незначительном количестве наряду с яблочной кислотой. Мы считаем наиболее вероятным, что янтарная кислота образуется в результате необратимых окислительно-гидролитических превращений изомера **3**,

включающих образование гидропероксида **5**, который превращается в янтарный ангидрид **6**, гидролизуемый в реакционных средах до янтарной кислоты **7**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТСХ проводили на пластинах Sorbfil; элюент CHCl_3 ; проявители: кислый раствор KMnO_4 (на фуранон **1** и перекисные соединения), раствор KI (на перекисные соединения). БХ проводили на бумаге № 2; элюент BuOH , насыщенный водой и HCOOH ; проявители: щелочной раствор бромфенолового синего (на кислоты), кислый раствор KMnO_4 (на гидрокси- и непредельные кислоты). ИК спектры получены на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. Суммарную кислотность определяли алкалометрическим титрованием с тимолфталеином.

Окисление 2(5Н)-фуранона (1). Смешивают 10 мл водного раствора 5.0 г (60 ммоль) фуранона **1** с 50 мл водного раствора 10.2 г (90 ммоль) H_2O_2 (30% мас.), 6.7 г (120 ммоль) KOH и 6.8 г (60 ммоль) H_3PO_4 (86% мас.). Реакцию проводят при pH 7–8 до полного расходования соединения **1** (ТСХ). Для поддержания pH в заданном интервале образующуюся кислоту периодически нейтрализуют добавлением водного KOH (12 М). Пробы для анализа на суммарную кислотность, ТСХ и БХ отбирают сразу после смешения реагентов, далее через 15, 30, 75, 150 и 300 мин.

При окислении фуранона **1** в интервалах pH 6–7, 5–6, 4–5 и 3–4 количество KOH уменьшают до 5.9 г (105 ммоль), 5.0 г (90 ммоль), 4.2 г (75 ммоль) и 3.4 г (60 ммоль), соответственно, а для создания одинаковой начальной ионной силы растворов вносят 1.1 г (15 ммоль), 2.2 г (30 ммоль), 3.4 г (45 ммоль) и 4.5 г (60 ммоль) KCl соответственно. В случае окисления **1** при pH~1 в состав буфера KOH не вносят.

Выделение продукта реакции. В оксидаты опытов 2–5 вносят H_3PO_4 до pH 1 и отгоняют воду под вакуумом. Остаток обрабатывают горячим EtOH (100 мл) и отфильтровывают нерастворимый KH_2PO_4 . Фильтрат упаривают под вакуумом, остаток перекристаллизовывают из воды (20 мл). Получают 4.1–4.3 г (58–61% от теоретического) янтарной кислоты **7**, т. пл. 182–185 °С (т. пл. 185 °С [4]), R_f 0.80 (БХ), что совпадает с R_f заведомого образца. ИК спектр идентичен приведенному ранее [5]. В раскисленных оксидатах с помощью БХ кроме кислоты **7** и H_3PO_4 обнаружены следы яблочной кислоты (R_f 0.43) и неизвестной гидроксикислоты (R_f 0.57) – возможно 2,3,4-тригидроксипутановой кислоты **4**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. А. Бадовская, В. М. Латашко, В. В. Посконин, Е. П. Грунская, З. И. Тюхтенева, С. Г. Рудакова, С. А. Пестунова, А. В. Саркисян, *ХГС*, 1194 (2002).
2. А. Катрицкий, Дж. Лаговская, *Химия гетероциклических соединений*, Изд-во иностр. лит., Москва, 1963, 190.
3. У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вентворс, *Перекись водорода*, Изд-во иностр. лит., Москва, 1958.
4. *Краткий справочник по химии*, под общ. ред. О. Д. Куриленко, Наукова думка, Киев, 1974, 482.
5. S. Masako, S. Takehiko, *J. Mol. Spectrosc.*, **28**, 394 (1968).

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

Поступило в редакцию 12.03.2002