

А. А. Андерсон, С. П. Симонян, Э. Лукевиц

ВЗАИМНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
НЕЗАМЕЩЕННЫХ ФУРАНОВЫХ И ПИРАНОВЫХ СИСТЕМ

Исследованы превращения фурана, ди- и тетрагидрофурана, ди- и тетрагидропирана на молибденовом катализаторе в атмосфере водорода. Изученные циклические системы при 125...215 °С легко превращаются друг в друга, а также претерпевают реакцию гидрирования-дегидрирования. Расширение незамещенных фурановых колец до пирановых без введения в реакционную среду компонентов, способных генерировать метильные радикалы, отмечается нами впервые.

Химия простейших незамещенных кислородсодержащих пяти- [1, 2] и шестичленных [1—3] гетероциклических систем изучена достаточно хорошо; эти соединения нашли широкое применение в тонком органическом синтезе, а также (в частности тетрагидрофуран) в других отраслях химической промышленности. Исключение составляют незамещенные пираны [4, 5] — 4Н-пиран был получен только в 1962 году [6, 7], а 2Н-пиран не получен вообще. Совершенно недостаточно изучено взаимное превращение этих гетероциклических систем. Если превращения, идущие с сокращением цикла (пиран-фурановые превращения), более или менее известны, то относительно реакций, протекающих с расширением цикла (фуран-пирановые превращения) имеется, лишь несколько примеров. Такие реакции наблюдаются, если в качестве исходных взяты 2-метилпроизводные [8, 9] либо в реакционной смеси присутствуют компоненты, способные генерировать метилрадикалы (синтез тетрагидропирана из тетрагидрофурана над рутениевым катализатором в присутствии СО и Н₂) [10].

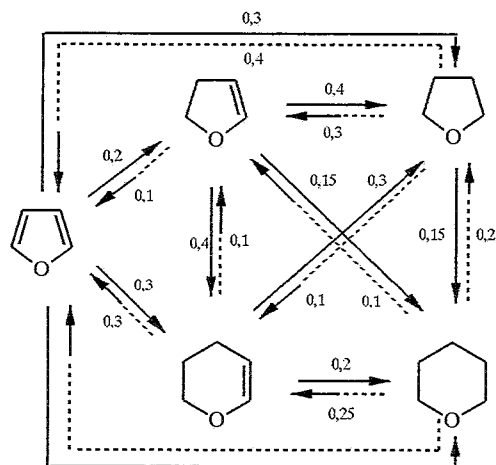
Нами показано, что пяти- и шестичленные кислородсодержащие гетероциклы легко превращаются друг в друга без присутствия каких-либо других компонентов в реакционной смеси при пропускании над молибденовым катализатором в потоке водорода.

Результаты взаимных превращений фурановых и пирановых соединений при 200 °С приведены в таблице.

Как следует из полученных данных, исследованные 5- и 6-членные гетероциклы на восстановленном молибденовом катализаторе легко превращаются друг в друга — реакционная смесь во всех случаях содержит все пять соединений. Кроме того, образуется небольшое количество низкомолекулярных продуктов разложения. Наибольшей реакционной способностью на молибденовом катализаторе обладают фуран и дигидрофуран, наименьшей — тетрагидрофуран. Насыщенные гетероциклические соединения в основном претерпевают реакцию дегидрирования, а в превращениях ненасыщенных гетероциклов наряду с гидрированием происходит трансформация цикла. При этом в случае фурана продукты гидрирования и гомологизации в соединения пиранового ряда образуются в примерно равных количествах, а в случае дигидрофурана и дигидропирана продукты трансформации пятичленного цикла в шестичленный и наоборот преобладают. Сравнение количеств образующихся продуктов фуран-пиранового и пиран-фуранового превращения наводит на мысль, что реакции, приводящие к сокращению цикла, протекают более легко — выход продуктов превращения 2,3-дигидропирана в фурановые соединения около 62%, в то время как выход продуктов превращения фурановых гетероциклов в пирановые составляет 45...49%.

Несмотря на то, что качественный состав реакционной смеси сравнительно прост — во всех случаях образуются только четыре основных продукта, на самом деле процесс протекает достаточно сложно. Одновременно происходит гидрирование и дегидрирование, расщепление молекул и конденсация образующихся осколков, сужение и расширение цикла. Поэтому плавного изменения состава катализата с повышением температуры реакции от 125 до 215°C не наблюдается. Следует отметить лишь тенденцию усиления процессов взаимной трансформации пятичленных циклов в шестичленные и наоборот при повышении температуры.

Резюмируя сказанное, предлагаем следующую схему взаимных фуран-пирановых превращений (над стрелками указаны относительные парциальные степени конверсии в соответствующие продукты).



Интересно отметить, что расширение цикла от пятичленного к шестичленному протекает без введения в реакционную смесь каких-либо углеродсодержащих веществ. Предполагаем, что эта реакция может реализоваться путем внедрения в циклическую систему фурана углеродных радикалов, образующихся при расщеплении части молекул исходного соединения.

Состав катализаторов превращения фурановых и пирановых соединений над 1% MoO₃ на корунде при 200 °C

Исходный продукт	Состав катализата, мас. %					продукты разложения	неидентифицированные продукты
	фуран	дигидрофуран	тетрагидрофуран	дигидропиран	тетрагидропиран		
Фуран	5,2	20,4	28,4	25,1	19,4	1,5	—
Дигидрофуран	9,4	4,4	38,1	33,6	14,2	0,3	—
Тетрагидрофуран	26,2	19,0	39,0	6,4	8,1	0,4	0,9
2,3-Дигидропиран	26,5	9,5	25,6	18,2	18,3	0,6	1,4
Тетрагидропиран	2,9	4,0	5,8	66,7	18,3	2,3	—

Рассмотренная реакция наблюдается нами впервые, ее изучение, в частности исследование механизма расширения цикла, представляет определенный интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах был применен молибденовый катализатор, полученный нанесением триоксида молибдена в количестве 1% на корунд и последующим восстановлением водородом при 350°C. Реакция осуществлена в каталитическом микрореакторе проточного типа в потоке водорода 80 см³/мин при температурах 125...215°C. Анализ продуктов реакции проведен методом газофазной хроматографии на приборе Биохром-1. Применяли колонки 2 м × 0,25 см с апиезоном М (20% на целите 545) и с полиэтиленгликолем 2000 (20% на целите 545).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гетероциклические соединения. Т. 1 / Под ред. Р. Эльдерфила. — М.: Изд-во иностр. лит., 1953. — С. 95—164, 269—310.
2. Pelter A. // MTP (Med. Tech. Publ. Co) Int. Rev. Sci.: Org. Chem. Ser. One / Ed. by D.H. Hey. — London: Butterworth, 1973. — Vol. 4. — P. 203.
3. Kuthan J., Sebek P., Bohm S. // Adv. Heterocycl. Chem. / Ed. by A. R. Katritzky. — San Diego, New York, Boston etc.: Acad. Press, 1995. — Vol. 62. — P. 19.
4. Дрыгина О. В., Гарновский А. Д. // ХГС. — 1983. — № 8. — С. 1011.
5. Дрыгина О. В., Гарновский А. Д., Казанцев А. В. // ХГС. — 1985. — № 3. — С. 291.
6. Masamune S., Castellucci N.T. // J. Amer. Chem. Soc. — 1962. — Vol. 84. — P. 2452.
7. Strating J., Keijer J. H., Molenaar E., Brandsma L. // Angew. Chem. — 1962. — Bd 74. — S. 465.
8. Paul R. // Bull. Soc. chim. France. — 1933. — Т. 53. — N 12. — P. 1489.
9. Lukevics E., Ignatovich L., Goldberg Yu., Polyak F., Gaukhman A., Rozite S., Popelis J. // J. Organomet. Chem. — 1988. — Vol. 348. — P. 11.
10. Pat. 4487943 US / W. A. Beavers // C. A. — 1985. — Vol. 102. — 131913.

Латвийский институт органического синтеза,
Riga LV-1006
e-mail: leite@osi.lanet.lv

Поступило в редакцию 04.11.98