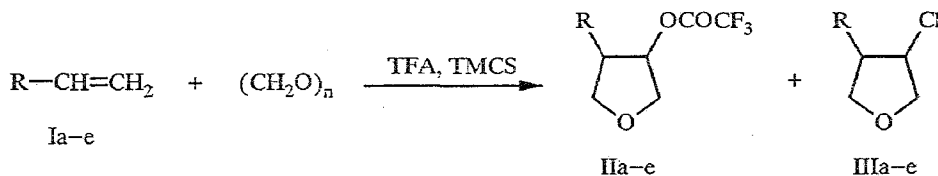


Р. Ф. Талипов, Р. Р. Муслухов, И. М. Сафаров,
Ф. А. Ямантаев, М. Г. Сафаров

СИНТЕЗ β -ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАГИДРОФУРАНОВ ПО РЕАКЦИИ ПРИНСА

Взаимодействием ряда α -олефинов с формальдегидом в среде трифторуксусной кислоты и триметилхлорсилана синтезированы смеси 3-трифторацетокси- и 3-хлор-4-алкилтетрагидрофуранов.

Ранее нами описан синтез β -замещенных 2,5-дигидро- и тетрагидрофуранов взаимодействием α -олефинов с формальдегидом в среде трифторуксусной кислоты [1—3] (см. также обзор [4]). В настоящем сообщении приведены результаты, полученные при проведении указанной реакции в присутствии триметилхлорсилана.



I—III а R = C₄H₉, б R = C₅H₁₁, в R = C₆H₁₃, г R = C₇H₁₅, д R = C₈H₁₇, е R = C₉H₁₉

Показано, что основными продуктами реакции являются смеси 3-трифторацетокси- (IIa—e) и 3-хлор-4-алкилтетрагидрофуранов (IIIa—e), которые были разделены препаративной ГЖХ. В смесях присутствуют *цис*- и *транс*-изомеры указанных соединений, причем *транс*-изомеры в них преобладают (примерное соотношение *цис* : *транс* 1 : 5). Характеристики синтезированных тетрагидрофуранов приведены в таблице 1. Их идентификацию и отнесение изомеров проводили по данным спектроскопии ¹H и ¹³C ЯМР (табл. 2, 3), а также хромато-масс-спектрометрии (в случае изомеров IIIб). В частности, заметное различие химических сдвигов атомов C(3) и C(4) цикла, а также C(α) заместителя для *цис*- и *транс*-изомеров (до 2...4 м. д.) позволило провести стереохимическое отнесение сигналов в спектрах ¹³C ЯМР. Более сильнополюсные химические сдвиги указанных атомов *цис*-изомеров обусловлены стерическим *цис*-взаимодействием vicинальных заместителей при C(3) и C(4) [5]. Сигналы атомов углерода групп CF₃ и CO имеют вид квартетов с KССВ ¹J_{13C—19F} = 285,3 Гц, ²J_{13C—19F} = 42,7 Гц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на приборе AM-300 (300 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт ТМС. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе Finnigan 4021 (70 эВ). Препаративную ГЖХ осуществляли на приборе ПАХВ-08 (колонки из нержавеющей стали 8 × 2000 мм, 5% SE-30 на цветохроме, температура испарителя 270 °С, термостата колонок — 180 °С, газ-носитель гелий (180 см³/мин), катарометр).

3-Трифторацетокси- (IIa—e) и 3-хлор-4-алкилтетрагидрофураны (IIIa—e). К 20% раствору 100 ммоль формальдегида в трифторуксусной кислоте при комнатной температуре добавляют по каплям смесь 50 ммоль олефина и 50 ммоль триметилхлорсилана. Реакционную смесь

Характеристики соединений IIIa—e, IIIa—e*

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			T _{кип.} °C (760 мм рт. ст.)	n _D ²⁰	Выход, %
		C	H	Cl			
IIIa	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ F ₃	50,20	6,33	—	228...232	1,4065	35
		50,00	6,29	—			
IIIб	C ₁₁ H ₁₇ O ₃ F ₃	52,36	6,70	—	231...234	1,4098	38
		51,96	6,73	—			
IIIв	C ₁₂ H ₁₉ O ₃ F ₃	54,26	7,19	—	235...238	1,4135	40
		53,72	7,13	—			
IIIг	C ₁₃ H ₂₁ O ₃ F ₃	54,92	7,44	—	240...242	1,4182	39
		55,31	7,40	—			
IIIд	C ₁₄ H ₂₃ O ₃ F ₃	57,19	7,87	—	242...246	1,4242	37
		56,74	7,82	—			
IIIe	C ₁₅ H ₂₅ O ₃ F ₃	58,40	8,09	—	254...256	1,4283	34
		58,05	8,11	—			
IIIa	C ₈ H ₁₅ OCl	58,60	9,36	21,99	195...198	1,4518	49
		59,07	9,29	21,79			
IIIб	C ₉ H ₁₇ OCl	61,79	9,75	20,16	196...199	1,4532	50
		61,18	9,69	20,06			
IIIв	C ₁₀ H ₁₉ OCl	63,17	10,09	18,48	196...200	1,4560	48
		62,98	10,04	18,59			
IIIг	C ₁₁ H ₂₁ OCl	65,11	10,26	17,45	196...200	1,4662	54
		64,53	10,33	17,31			
IIIд	C ₁₂ H ₂₃ OCl	66,14	10,65	16,28	198...200	1,4688	53
		65,88	10,59	16,20			
IIIe	C ₁₃ H ₂₅ OCl	66,80	10,90	15,13	198...200	1,4702	53
		67,07	10,82	15,22			

* Приведены характеристики смесей *цис*- и *транс*-изомеров, значения n_D²⁰ указаны для *транс*-изомеров.

Таблица 3

Данные спектров ЯМР ¹³C *цис*- и *транс*-изомеров соединений IIIв,г,е и IIIг,д

Соединение	Сигналы атомов углерода, δ, м. д.				
	гетероцикл*				R ²
	C(2), т	C(3), д	C(4), д	C(5), т	
<i>транс</i> -IIIв	69,84	78,71	40,67	65,54	26,37
<i>цис</i> -IIIв	67,73	74,64	39,19	62,97	25,68
<i>транс</i> -IIIг	69,14	78,77	40,61	65,52	26,56
<i>цис</i> -IIIг	67,71	74,75	39,14	62,95	24,99
<i>транс</i> -IIIe	69,85	78,76	40,70	65,56	26,49
<i>цис</i> -IIIe	67,76	77,73	39,22	62,99	25,07
<i>транс</i> -IIIг	71,03	62,53	44,95	66,99	37,23
<i>цис</i> -IIIг	67,19	60,76	41,02	62,53	34,63
<i>транс</i> -IIIд	71,42	61,90	44,94	66,96	37,22
<i>цис</i> -IIIд	67,10	60,69	41,01	62,50	34,61

* Химические сдвиги группы C=O соединений IIIв,г,е находятся в пределах 157,2...157,6 м. д.

*2 Химические сдвиги Cβ и далее типичны для алканов.

Данные спектров ЯМР ^1H смеси *цис*-, *транс*-изомеров соединений IIa,в,г,е и IIIa,в—е

Соединение	Сигналы протонов, δ , м. д., КССВ (J), Гц							R
	гетероцикл							
	2-H _a , м	2-H _c , м	5-H _d , м	3-H, м	5-H _e , д. д.	4-H, м	J_{45}	
<i>транс</i> IIa*	3,95...4,05	3,69...3,80	3,49...3,57	4,86...4,91	3,22	1,74...1,98	9,4	0,89 (3H, т, CH ₃ , $J = 6,5$), 1,17...1,45 (6H, м, CH ₂)
IIв		3,15...4,18		4,86...4,91	*2	1,69...1,99	—	0,89 (3H, т, CH ₃), 1,09...1,51 (10H, м, CH ₂)
IIIa		3,33...3,99		—	3,03	1,42...1,71	10,3	0,89 (3H, т, CH ₃ , $J = 6,7$), 1,30...1,42 (6H, м, CH ₂)
IIIв		3,35...3,94		—	3,10	1,48...1,82	10,1	0,88 (3H, т, CH ₃ , $J = 6,7$), 1,15...1,41 (10H, м, CH ₂)
IIIг* ³		3,37...4,04		—	3,11	1,67...1,99	9,7	0,88 (3H, т, CH ₃ , $J = 6,7$), 1,18...1,28 (12H, м, CH ₂)

* Спектры соединений *транс*-IIг,е идентичны приведенному, $J_{34} = 8,7$ Гц.

*2 Сигнал перекрывается мультиплетом 3,15...4,18.

*3 Спектры смесей *цис*-, *транс*-изомеров соединений IIIд,е идентичны приведенному.

перемешивают далее 4 ч и нейтрализуют 37% водной КОН. Органический слой отделяют, а водный экстрагируют эфиром (3 × 50 мл). Суммарный экстракт объединяют с органическим слоем и сушат CaCl₂. После отгонки эфира целевые продукты выделяют препаративной ГЖХ.

Масс-спектр *транс*-Шб, *m/z* (%): M⁺ 176(4), 147(1), 140(2), 98(4), 84(11), 83(25), 81(67), 69(28), 68(50), 56(21), 55(100), 54(21), 53(11), 41(68).

Масс-спектр *цис*-Шб, *m/z* (%): M⁺ 176(1), 147(0,5), 140(1,5), 98(3), 84(15), 83(50), 81(96), 70(11), 69(42), 68(52), 56(34), 55(100), 54(31), 53(19), 41(71).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Талипов Р. Ф., Стариков А. С., Горина И. А., Акманова Н. А., Сафаров М. Г. // ЖОрХ. — 1993. — Т. 29. — С. 1024.
2. Талипов Р. Ф., Стариков А. С., Горин А. В., Сафаров М. Г. // ЖОрХ. — 1993. — Т. 29. — С. 748.
3. Талипов Р. Ф., Игдавлетова М. З., Стариков А. С., Акманова Н. А., Сафаров И. М. // Нефтехимия. — 1993. — № 5. — С. 436.
4. Талипов Р. Ф., Вакулин И. В., Сафаров И. М., Сафаров М. Г. // Башкирский хим. журн. — 1994. — Т. 1. — С. 57.
5. Whitesell J. K., Minton M. A. Stereochemical Analysis of Alicyclic Compounds by C-13 NMR Spectroscopy. — London; New York: Chapman and Hall, 1987. — P. 231.

Башкирский государственный университет,
Уфа 450074

Институт тонкого органического синтеза,
Уфа 450029

Поступило в редакцию 04.11.94
После переработки 10.05.95