

Т. А. Неволлина, Т. А. Строганова, М. В. Шевляков, А. В. Бутин

СИНТЕЗ АМИНОВ РЯДА ДИ- И ТРИФУРИЛМЕТАНА

Предложены методы синтеза перспективных для производства полимеров и макроциклических молекул аминов ряда ди- и трифурилметана на основе 2-(2-фурилметил)-1,3-изоиндолиндиона.

Ключевые слова: ди- и трифурилметаны, 2-(2-фурилметил)-1,3-изоиндолиндион, карбонильные соединения, гидразинолиз, кислотно-катализируемая конденсация.

Фурановые соединения благодаря уникальным свойствам фуранового ядра находят применение во многих областях химии: для получения различных карбо- и гетероциклических систем, в синтезе полимерных материалов и макромолекул. Не последнее место среди производных фурана занимают дифурилметаны. Дифурилметановые структуры привлекают внимание исследователей, занимающихся химией полимерных соединений, так как представляют собой доступные заменители дифенилметанов, используемых в синтезе полимеров [1–4]. Диамины ряда дифурилметана находят применение в производстве эпоксидных смол [5], а синтезированные на их основе дифурфурилдиизоцианаты используются для получения полиуретановых систем [6–8].

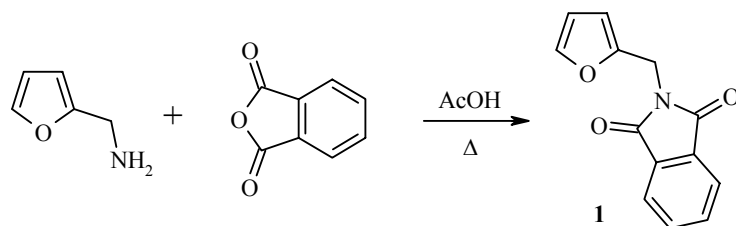
Традиционным способом синтеза дифурилметановых структур является катализируемая кислотами конденсация карбонильных соединений с производными фурана, описано применение концентрированной серной кислоты [9, 10], ионообменных смол [11, 12], кислых цеолитов [13], фосфорной кислоты [14], концентрированной хлорной кислоты [15]. Однако легкость взаимодействия аминогруппы фурфуриламина с карбонильными соединениями предполагает некоторые особенности проведения конденсации. Для предотвращения побочных превращений требуется защита аминофункции.

Оригинальный способ синтеза диаминов дифурилметанового ряда, позволяющий избежать введения защитной группы, включает проведение конденсации фурфуриламина и карбонильных соединений в соляной кислоте [16–19]. Последняя в данном случае выступает в качестве катализатора и растворителя, а также дезактивирует аминогруппу, тем самым предотвращая протекание нежелательных побочных реакций по аминогруппе. Существенным недостатком этого метода является проведение процесса без растворителя, что не позволяет вводить в реакцию кристаллические вещества.

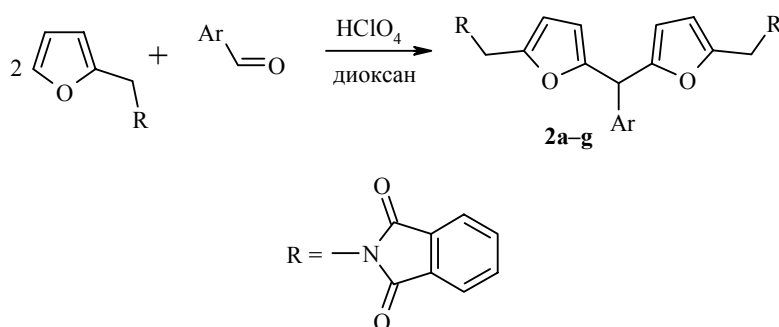
Таким образом, катализируемая кислотами конденсация карбонильных

соединений с N-замещенным фурфуриламином представляет собой наиболее удобный и универсальный путь синтеза диаминов ряда дифурилметана, поскольку позволяет использовать любые реагенты, независимо от их агрегатного состояния.

Для синтеза дифуриларилметанов на основе фурфуриламина нами использован 2-(2-фурилметил)-1,3-изоиндолиндион – продукт взаимодействия фурфуриламина с фталевым ангидридом.

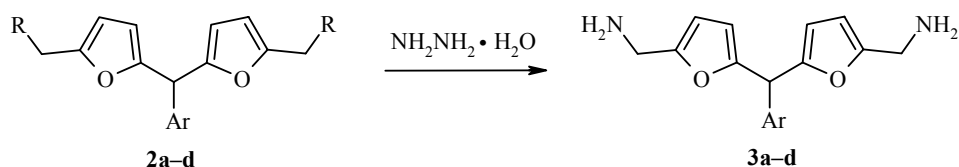


Это соединение легко вступает в реакцию с различными ароматическими альдегидами в диоксане при 40–50 °С в присутствии каталитических количеств 70% хлорной кислоты (табл. 1, 2).



2 a Ar = Ph, **b** Ar = 4-BrC₆H₄, **c** Ar = 4-ClC₆H₄, **d** Ar = 4-O₂NC₆H₄, **e** Ar = 4-Me₂NC₆H₄,
f Ar = 3-O₂NC₆H₄, **g** Ar = 3,4-(MeO)₂C₆H₃

Поскольку целью синтеза дифурилметановой структуры является получение диаминов, мы провели снятие защитных групп взаимодействием метанов **2a–d** с гидразингидратом.



Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики соединений 2a–g

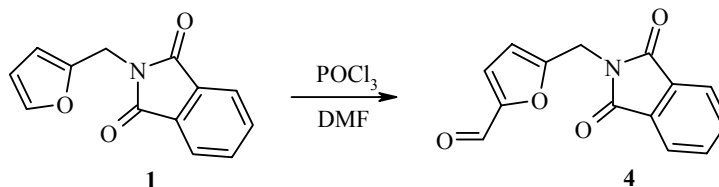
Соединение	Ar	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	Выход, %
			С	Н	Н	Hal		
2a	C ₆ H ₅	C ₃₃ H ₂₂ N ₂ O ₆	<u>73.08</u>	<u>4.03</u>	<u>5.19</u>		180–181	56
			73.06	4.09	5.16			
2b	4-BrC ₆ H ₄	C ₃₃ H ₂₁ BrN ₂ O ₆	<u>63.75</u>	<u>3.45</u>	<u>4.47</u>	<u>12.89</u>	204–205	63
			63.78	3.41	4.51	12.86		
2c	4-ClC ₆ H ₄	C ₃₃ H ₂₁ ClN ₂ O ₆	<u>68.72</u>	<u>3.61</u>	<u>4.85</u>	<u>6.17</u>	187–188	58
			68.69	3.67	4.86	6.14		
2d	4-O ₂ NC ₆ H ₄	C ₃₃ H ₂₁ N ₃ O ₈	<u>67.50</u>	<u>3.62</u>	<u>7.12</u>		167–168	67
			67.46	3.60	7.15			
2e	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	C ₃₅ H ₂₇ N ₃ O ₆	<u>71.74</u>	<u>4.66</u>	<u>7.21</u>		236–237	21
			71.79	4.65	7.18			
2f	3-O ₂ NC ₆ H ₄	C ₃₃ H ₂₁ N ₃ O ₈	<u>67.49</u>	<u>3.58</u>	<u>7.17</u>		156–157	67
			67.46	3.60	7.15			
2g	3,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	C ₃₅ H ₂₆ N ₂ O ₈	<u>69.80</u>	<u>4.37</u>	<u>4.59</u>		187–188	65
			69.76	4.35	4.65			

Спектры ЯМР ^1H соединений 2a–g

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д., КССВ (J , Гц)					
	CH (1H, c)	CH ₂ (4H, c)	H _{Fur-3} (2H, д)	H _{Fur-4} (2H, д)	Ar	Phthal (8H, м)
2a	5.47	4.70	5.97 ($J = 3.1$)	6.24 ($J = 3.1$)	7.18 (5H, c)	7.83–7.92
2b	5.50	4.70	5.99 ($J = 3.2$)	6.24 ($J = 3.2$)	7.11 (2H, д, $J = 8.4$, 2,6-H _{Ar}), 7.37 (2H, д, $J = 8.4$, 3,5-H _{Ar})	7.84–7.91
2c	5.53	4.70	5.98 ($J = 3.1$)	6.25 ($J = 3.1$)	7.17 (2H, д, $J = 8.6$, 2,6-H _{Ar}), 7.25 (2H, д, $J = 8.6$, 3,5-H _{Ar})	7.81–7.90
2d	5.75	4.71	6.07 ($J = 3.1$)	6.28 ($J = 3.1$)	7.42 (2H, д, $J = 8.7$, 2,6-H _{Ar}), 8.03 (2H, д, $J = 8.7$, 3,5-H _{Ar})	7.80–7.90
2e	5.28	4.70	5.92 ($J = 3.2$)	6.21 ($J = 3.2$)	6.52 (2H, д, $J = 8.7$, 2,6-H _{Ar}), 6.97 (2H, д, $J = 8.7$, 3,5-H _{Ar})	7.83–7.88
2f	5.80	4.70	6.06 ($J = 3.1$)	6.29 ($J = 3.1$)	7.51–7.64 (2H, м, 2,6-H _{Ar}), 7.98–8.05 (2H, м, 4,5-H _{Ar})	7.81–7.88
2g	5.80	4.70	5.96 ($J = 3.1$)	6.24 ($J = 3.1$)	3.59 (3H, c, CH ₃ O), 3.67 (3H, c, CH ₃ O), 6.64–6.77 (3H, м, 2,5,6-H _{Ar})	7.80–7.91

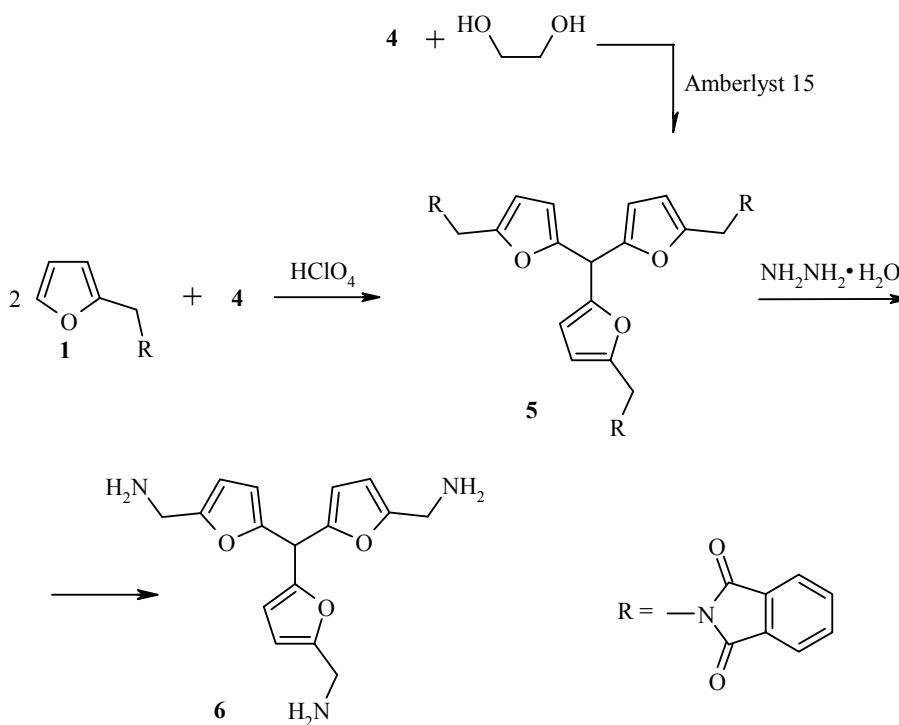
Синтезированные амины **3a–d** представляют собой вязкие маслообразные жидкости (табл. 3, 4).

Для синтеза симметричного триамина формилированием 2-(2-фурилметил)-1,3-изоиндолиндииона (**1**) получен фурфурол **4**.



Конденсация полученного альдегида с фураном **1** в диоксане в присутствии хлорной кислоты в качестве катализатора приводит к трифурилметану **5** с выходом 49%.

Нами разработан [20] удобный одностадийный способ получения симметричных трифурилметанов реакцией 5-R-фурфурола с этиленгликолем в присутствии ионообменной смолы Amberlyst 15. Проведение реакции альдегида **4** с этиленгликолем в бензоле, катализируемое катионитом Amberlyst 15 (50% от массы фурфурола), позволяет синтезировать симметричный трифурилметан **5** с выходом 80%. Кипячение последнего с гидразингидратом дает триамин **6**.



Т а б л и ц а 3

Физико-химические характеристики соединений 3a–d

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Выход, %	Т. пл., °С, оксалата
		С	Н	N	Hal		
3a	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂	<u>72.35</u>	<u>6.47</u>	<u>9.96</u>		47	164–165
		72.32	6.43	9.92			
3b	C ₁₇ H ₁₇ BrN ₂ O ₂	<u>56.48</u>	<u>4.79</u>	<u>7.77</u>	<u>22.08</u>	57	198–199
		56.52	4.74	7.75	22.12		
3c	C ₁₇ H ₁₇ ClN ₂ O ₂	<u>64.43</u>	<u>5.43</u>	<u>8.88</u>	<u>11.12</u>	53	160–161
		64.46	5.41	8.84	11.19		
3d	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₄	<u>62.42</u>	<u>5.26</u>	<u>12.80</u>		57	154–155
		62.38	5.23	12.84			

Т а б л и ц а 4

Спектры ЯМР ¹H соединений 3a–d

Соединение	Химические сдвиги, δ, м. д., КССВ (J, Гц)					
	CH (1H, с)	CH ₂ (4H, с)	H _{Гур-3} (2H, д)	H _{Гур-4} (2H, д)	Ar	другие (8H, уш. с)
3a	5.59	4.02	6.21 (J = 2.6)	6.47 (J = 2.6)	7.22–7.28 (5H, м)	7.09 (NH ₃ ⁺ + HO ₂ CCOO ⁻)
3b	5.60	4.04	6.22 (J = 2.5)	6.47 (J = 2.5)	7.29 (2H, д, J = 8.3, H _{Ar-2,6}), 7.54 (2H, д, J = 8.3, H _{Ar-3,5})	5.29 (NH ₃ ⁺ + HO ₂ CCOO ⁻)
3c	5.62	4.03	6.21 (J = 2.5)	6.46 (J = 2.5)	7.30–7.38 (4H, м)	7.24 (NH ₃ ⁺ + HO ₂ CCOO ⁻)
3d	5.60	4.03	6.22 (J = 2.6)	6.47 (J = 2.6)	7.29 (2H, д, J = 8.3, H _{Ar-2,6}), 7.54 (2H, д, J = 8.3, H _{Ar-3,5})	5.37 (NH ₃ ⁺ + HO ₂ CCOO ⁻)

Таким образом, нами предложены способы синтеза диаминов дифурилметанового ряда и симметричного триамина трифурилметанового ряда – соединений, перспективных для использования в химии полимерных материалов и макроциклов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker AC-200 (200 МГц) в DMCO-d_6 , внутренний стандарт ГМДС (δ 0.055 м. д.). ТСХ выполнена на пластинках Silufol и СОРБФИЛ, проявители пары иода, брома, раствор 2,4-ДНФГ.

Синтез 2-(5-{арил[5-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1Н-2-изоиндолилметил)-2-фурил]метил}-2-фурилметил)-1,3-изоиндолиндионов 2а–d, f, g. К суспензии 10 ммоль соединения **1** в 5 мл диоксана добавляют 5.5 ммоль соответствующего бензальдегида и 0.7 мл 70% хлорной кислоты, перемешивают реакционную смесь при 40–50 °С. Через 20–40 мин наблюдается полное растворение исходных веществ. Реакционную смесь перемешивают до выпадения осадка продукта и оставляют при комнатной температуре на 3–4 ч. Образовавшийся осадок отделяют фильтрацией, промывают холодным диоксаном, сушат и кристаллизуют из смеси хлористый метилен–петролейный эфир.

Синтез 2-(5-{4-N,N-диметиламинофенил[5-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1Н-2-изоиндолилметил)-2-фурил]метил}-2-фурилметил)-1,3-изоиндолиндиона 2е. Реакцию проводят по общей методике синтеза соединений **2**, используя избыток хлорной кислоты – 4 мл. Выпавший кристаллический осадок промывают диоксаном, затем тщательно раствором NaHCO_3 . Последующая обработка аналогична приведенной в предыдущей методике.

Гидразинолиз соединений 2а–d (общая методика). **Синтез арилди(5-аминометил-2-фурил)метанов 3а–d.** К раствору 5 ммоль соединения **2а–d** в 40 мл этанола добавляют 1 мл гидразингидрата и кипятят смесь до полного исчезновения исходного имида (ТСХ). Реакционную смесь выливают в воду, отфильтровывают выпавший гидразид, а амины **3а–d** экстрагируют из фильтрата горячим этилацетатом. Упаривание растворителя при пониженном давлении дает диамины **3а–d** в виде масел.

5-(1,3-Диоксо-2,3-дигидро-1Н-2-изоиндолилметил)-2-фуральдегид (4). К суспензии соединения **1** (2.27 г, 10 ммоль) в 3 мл ДМФА при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляют по каплям 10 мл (100 ммоль) хлороксида фосфора. По окончании прибавления смесь выдерживают 10 мин при комнатной температуре, а затем при 50 °С до полного расходования имида **1** (ТСХ контроль). Охлажденную реакционную смесь выливают на толченый лед и нейтрализуют до pH 8 последовательным добавлением раствора NaOH и твердого гидрокарбоната натрия. Образующийся кристаллический осадок отделяют фильтрацией, промывают водой и сушат. После перекристаллизации из этанола с активированным углем получают 2.11 г (83%) альдегида **4** в виде кремовых кристаллов с т. пл. 136–138 °С (из этанола). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.96 (2H, с, CH_2); 6.17 (1H, д, $J = 3.2$, $\text{H}_{\text{Fur-4}}$); 7.22 (1H, д, $J = 3.2$, $\text{H}_{\text{Fur-3}}$); 7.88–8.05 (4H, м, H_{Phth}); 9.40 (1H, с, CHO). Найдено, %: С 65.91; Н 3.52; N 5.53. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 65.88; Н 3.55; N 5.49.

Трис(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1Н-2-изоиндолилметил)-2-фурилметан (5). Смесь 1.27 г (5 ммоль) фурфурола **4**, 0.33 мл (6 ммоль) этиленгликоля и 0.64 г ионообменной смолы Amberlyst 15 (50% от массы фурфурола) в 70 мл бензола кипятят с азеотропной отгонкой воды до полной конверсии фурфурола, отфильтровывают катионит, добавляют 20 мл петролейного эфира и горячий раствор фильтруют через тонкий слой силикагеля. После кристаллизации получают трифурилметан **5** (0.94 г, 80%) в виде белого порошка, т. пл. 168–169 °С (из петролейного эфира). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.68 (6H, с, CH_2), 5.56 (1H, с, CH), 5.99 (3H, д, $J = 3.1$, $\text{H}_{\text{Fur-3}}$); 6.21 (3H, д, $J = 3.1$, $\text{H}_{\text{Fur-4}}$); 7.79–7.89 (12H, м, H_{Phth}). Найдено, %: С 69.43; Н 3.67; N 6.12. $\text{C}_{40}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_9$. Вычислено, %: С 69.46; Н 3.64; N 6.08.

Трис(5-аминометил-2-фурил)метан (6). Гидразинолиз соединения **5** проводят по методике, приведенной для соединений **2а–е**, получая триамин **6** в виде желтого масла с выходом 54%. Оксалат амина **6** – белый порошок, т. пл. 156–157 °С (из EtOAc). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 4.42 (6H, с, CH_2); 5.56 (1H, с, CH); 6.17 (3H, д, $J = 3.1$, $\text{H}_{\text{Fur-3}}$); 6.44 (3H, д, $J = 3.1$, $\text{H}_{\text{Fur-4}}$); 7.22 (12H, уш. с, $\text{NH}_3^+ + \text{HOOC-COO}^-$). Найдено, %: С 63.83; Н 6.30;

N 13.99. C₁₆H₁₉N₃O₃. Вычислено, %: C 63.77; H 6.36; N 13.94.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Gharbi, A. Gandini, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **6**, 17 (2004).
2. S. Abid, R. El Gharbi, A. Gandini, *Polymer*, **45**, 6469 (2004).
3. M. Abid, S. Gharbi, R. El Gharbi, A. Gandini, in *Abstracts of 11th International Conference "Recent Advances in Environmentally Compatible Polymers"*, Tsukuba, Jpn, 2001, 27.
4. A. Afli, S. Gharbi, R. El Gharbi, Y. Le Bigot, A. Gandini, *Eur. Polym. J.*, **38**, 667 (2002).
5. X. He, A. H. Canner, J. A. Koutsky, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 533 (1992).
6. J. L. Cawse, J. L. Stanford, R. H. Still, *Makromol. Chem.*, **185**, 697 (1984).
7. J. L. Cawse, J. L. Stanford, R. H. Still, *Makromol. Chem.*, **185**, 709 (1984).
8. S. Boufi, A. Gandini, M. N. Belgacem, *Polymer*, **36**, 1689 (1995).
9. S. Pennanen, G. Nyman, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 1018 (1972).
10. Ю. М. Шапиро, В. Г. Кульневич, в кн. *Химия и технология фурановых соединений. Межвуз. сб. науч. тр. Краснодар. политехн. ин-та*, Краснодар, 1975, с. 75.
11. I. Iovel, Y. Goldberg, M. Shumanska, *J. Mol. Catal.*, **57**, 97 (1989).
12. И. Иовель, Ю. Гольдберг, М. Шиманская, *ХГС*, 746 (1989). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **25**, 613 (1989)].
13. F. Algarra, A. Corma, H. Garcia, J. Primo, *Appl. Catal. A: General*, **128**, 119 (1995).
14. R. H. Sieber, P. Hornig, *Liebigs Ann. Chem.*, **743**, 144 (1971).
15. С. В. Журавлев, В. Г. Кульневич, *ХГС*, 597 (1983). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **19**, 478 (1983)].
16. A. Lesimple, Y. Le Bigot, M. Delmas, A. Gaset, G. Roux, Pat. Fr. WO9302072 (1993); *Chem. Abstr.*, **118**, 254738 (1993).
17. M. S. Holfinger, A. H. Conner, D. R. Holm, C. G. Hill, Jr., *J. Org. Chem.*, **60**, 1595 (1995).
18. A. Lesimple, Y. Le Bigot, M. Delmas, A. Gaset, G. Roux, Pat. Fr. WO9302071 (1993); *Chem. Abstr.*, **118**, 254737 (1993).
19. M. Skouta, A. Lesimple, Y. Le Bigot, M. Delmas, *Synth. Commun.*, **24**, 2571 (1994).
20. A. V. Butin, T. A. Stroganova, L. N. Sorotskaya, V. G. Kul'nevich, *Arkivoc*, **1**, 641 (2000).

Кафедра органической химии и НИИ ХГС
Кубанского государственного
технологического университета,
Краснодар 350072, Россия
e-mail: stroganova@kubstu.ru

Поступило 19.06.2006