

В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Л. В. Поварова

РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФУРАНОВЫХ И ГИДРОФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

5*. ГИДРОКСИ-, ЭТОКСИДИГИДРОФУРАНЫ И ЭТОКСИФУРАН — НОВЫЕ ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ ФУРАНА С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Впервые методом хромато-масс-спектрометрии установлено образование 2-Х-5-У-2,5-дигидрофуранов (Х, У = ОН, ОEt) и 2-этоксифурана при окислении фурана пероксидом водорода в водно-этанольной среде в присутствии $VOSO_4$. Из реакционной смеси выделены устойчивые таутомерные формы 2-гидрокси- и 2,5-дигидроксифуранов — 2(5Н)-фуранон и 5-этокси-2(5Н)-фуранон соответственно. Предложена вероятная схема основных направлений реакции.

При прямом синтезе труднодоступного 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофурана окислением фурана пероксидом водорода в водно-этанольной среде в присутствии $VOSO_4$ в реакционной смеси методами ТСХ и ГЖХ были обнаружены продукты неустановленного строения [2]. С учетом полученных нами ранее результатов каталитического перекисного окисления фурана в воде и водном ацетоне [3—5], а также известных особенностей химического поведения фурана [6] и предполагаемого в работах других авторов [7—10] механизма его взаимодействия с пероксидом водорода можно было ожидать образования в реакционной системе фуран— H_2O_2 — $VOSO_4$ —водный этанол соединений (I—XIX) (схема 1).

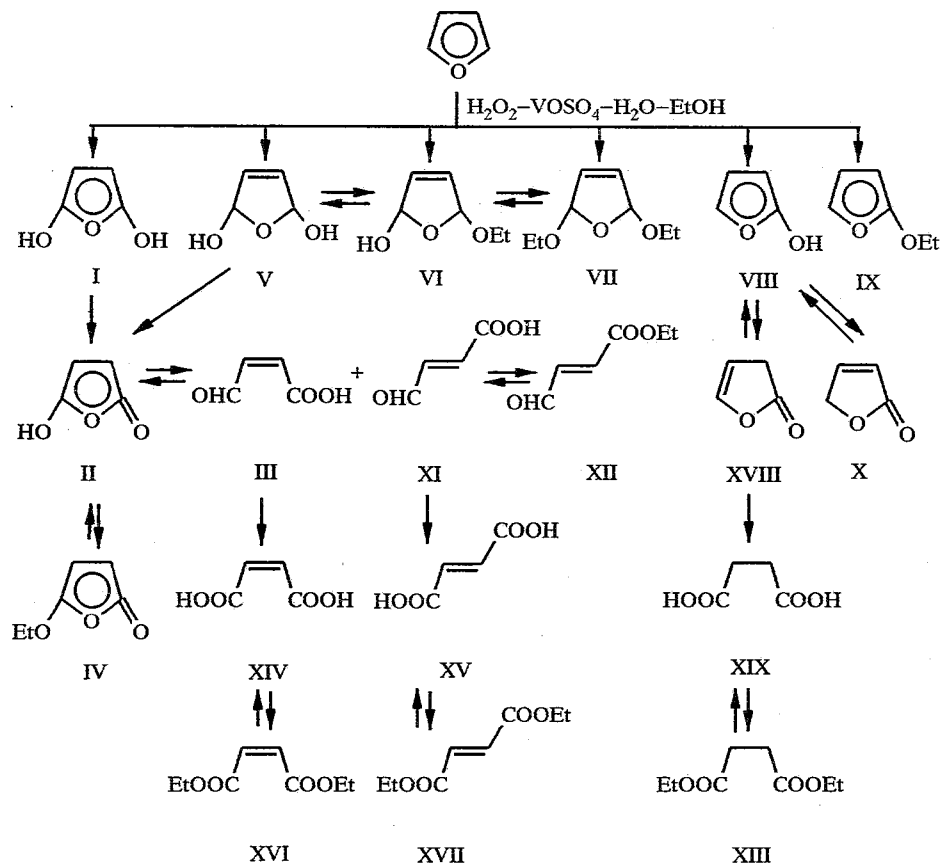
В настоящем сообщении приводятся результаты детального исследования продуктов превращения фурана в указанной системе. Реакцию проводили при 20 °С; мольное соотношение фуран : H_2O_2 : этанол : $VOSO_4$, 1 : 2 : 6 : 0,02 [2]. После полного превращения H_2O_2 , проходящего за 6 ч, состав реакционной смеси анализировали методами хромато-масс-спектрометрии, полярографии, ГЖХ и ТСХ. Соединения IV, VII и X были получены также препаративно (таблица).

Среди образующихся в принятых условиях соединений одним из основных является устойчивый таутомер дигидроксифурана I — *цис*- β -формилакриловая кислота, существующая в виде двух равновесных форм: 5-гидрокси-2(5Н)-фуранона (II) и ациклического изомера III. Таутомер II частично накапливается в реакционной смеси в виде ацетала — 5-этокси-2(5Н)-фуранона (IV). Выходы соединений II + III и IV, определенные методами ГЖХ и полярографии, составляют 40 и 12% соответственно. После дополнительного превращения таутомеров II+III в ацеталь IV путем азеотропной отгонки воды из реакционной смеси в присутствии хлороформа [11] продукт IV был выделен вакуумной перегонкой с выходом 38%.

Методом хромато-масс-спектрометрии (ГЖХ + ионизация электронным ударом) установлено образование в рассматриваемой реакции и других веществ — 2,5-дигидрокси-2,5-дигидрофурана (V), 2-гидрокси-5-этокси-2,5-дигидрофурана (VI), 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофурана (VII), 2-этоксифурана (IX) и 2(5Н)-фуранона (X), а также *транс*- β -формилакриловой кислоты (XI), ее этилового эфира (XII) и диэтилового эфира янтарной кислоты (XIII).

* Сообщение 4 см. [1].

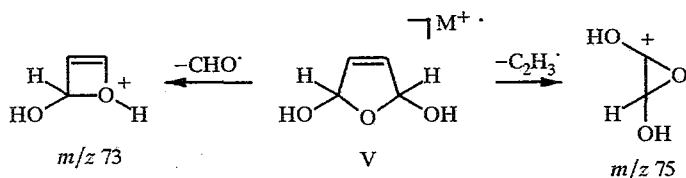
Схема 1



Масс-спектры соединений II + III, IV, XI и XII содержат группу фрагментных ионов с одинаковыми значениями m/z , схема образования которых из молекулярных ионов продуктов II + III и IV предложена нами ранее [11]. Так, в спектрах наблюдаются характеристические пики m/z 100, соответствующие ионам $[\text{M}]^+$ (для кислот II + III и XI) и $[\text{M-C}_2\text{H}_4]^+$ (для этоксипроизводных IV и XII), а также фрагменты m/z 99 ($[\text{M-H}]^+$ для продуктов II + III и XI; $[\text{M-C}_2\text{H}_5]^+$ для продуктов IV и XII), 84, 83 и 55. Первичная фрагментация смеси таутомеров II + III и фуранона IV сопровождается выбросом частиц OH , CO и CO_2 (m/z 83, 72, 71 и 56). Спектры ИК и ПМР выделенных соединений II + III и IV, а также продукта их взаимодействия с 2,4-динитрофенилгидразином — 4-(2,4-динитрофенил)гидразоно-2-бутеновой кислоты соответствуют полученным ранее [4, 11]. В условиях анализа реакционной смеси масс-спектры кислоты XI и ее эфира XII совпадают по набору фрагментных ионов, однако второй продукт, как более летучий, имеет меньшее время выхода на хроматограмме.

Структура неустойчивых 2,5-дизамещенных дигидрофуранов V и VI установлена на основе сопоставления результатов фрагментации их молекулярных ионов и диацетала VII, выделенного из аналогичной реакционной смеси [2].

Масс-спектр соединения V содержит молекулярный ион M^{+} (102), который распадается по указанным на схеме 2 основным направлениям.

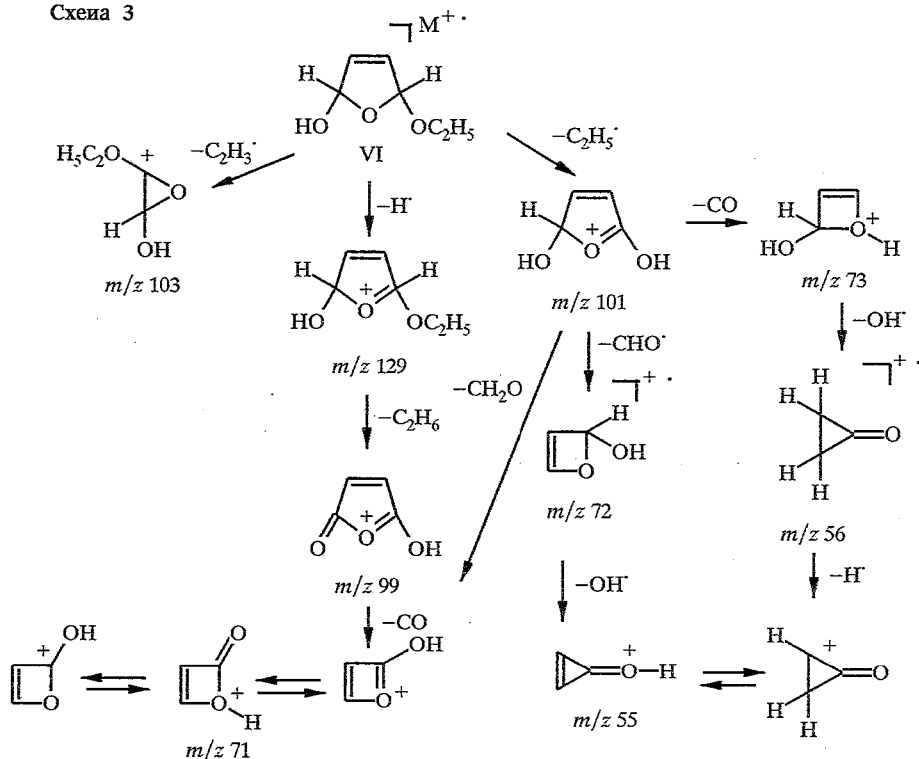


Основные продукты окисления фурана в системе
 пероксид водорода—этанол—VOSO₄ (мольное соотношение
 фуран : H₂O₂ : EtOH : VOSO₄ 1 : 2 : 6 : 0,02; 20 °С)
 и их масс-спектры

Продукт	Метод определения	Выход, %	Масс-спектр, <i>m/z</i> (I, %)
II + III	ХМС*, ПМР, ПГ* ²	40	100 (8) [M] ⁺⁺ , 99 (10) [M-H] ⁺ , 84 (38), 83 (100) [M-OH] ⁺ , 71 (3) [M-H-CO] ⁺ , 69 (3), 56 (9) [M-CO ₂] ⁺ , 55 (97), 54 (11), 45 (3)
IV	ХМС, ПМР, ГЖХ	12	100 (10) [M-C ₂ H ₄] ⁺ , 99 (18) [M-C ₂ H ₅] ⁺ , 84 (39) [M-C ₂ H ₄ -H ₂ O] ⁺ , 83 (100), 55 (98)
V	ХМС	—	102 (18) [M] ⁺⁺ , 75 (9) [M-C ₂ H ₃] ⁺ , 73 (65) [M-CHO] ⁺ , 45 (100)
цис-VI	ХМС	—	129 (16) [M-H] ⁺ , 101 (22) [M-C ₂ H ₅] ⁺ , 99 (10), 72 (11), 71 (100), 56 (48), 47 (51), 45 (28), 43 (49), 29 (83)
транс-VI	ХМС	—	129 (16) [M-H] ⁺ , 128 (9), 103 (9) [M-C ₂ H ₃] ⁺ , 101 (100) [M-C ₂ H ₄] ⁺ , 73 (7), 71 (6), 55 (19), 45 (8), 43 (5), 29 (39)
цис-VII	ХМС, ПМР, ЯМР ¹³ C	12	157 (3) [M-H] ⁺ , 129 (2) [M-C ₂ H ₅] ⁺ , 113 (20) [M-OC ₂ H ₅] ⁺ , 99 (2), 86 (7), 85 (100), 84 (11), 83 (40), 73 (4), 68 (2), 57 (17), 56 (2), 55 (46), 54 (2)
транс-VII	ХМС, ПМР, ЯМР ¹³ C	5	157 (4) [M-H] ⁺⁺ , 129 (2) [M-C ₂ H ₅] ⁺ , 113 (26) [M-OC ₂ H ₅] ⁺ , 86 (5), 85 (100), 84 (11), 83 (21), 68 (7), 57 (32), 56 (6), 55 (20)
IX	ХМС	—	112 (4) [M] ⁺⁺ , 84 (100) [M-C ₂ H ₄] ⁺ , 83 (21) [M-C ₂ H ₅] ⁺ , 56 (25) [M-C ₂ H ₄ -CO] ⁺⁺ , 55 (63) [M-C ₂ H ₅ -CO] ⁺
X	ГЖХ	2	84 (100) [M] ⁺⁺ , 83 (21) [M-H] ⁺ , 56 (41) [M-CO] ⁺⁺ , 55 (79), 40 (9) [M-CO ₂] ⁺
XI	ГЖХ	—	100 (10) [M] ⁺⁺ , 99 (14) [M-H] ⁺ , 84 (7), 83 (10) [M-OH] ⁺ , 72 (30) [M-CO] ⁺⁺ , 71 (16) [M-H-CO] ⁺ , 56 (18) [M-CO ₂] ⁺⁺ , 55 (100), 54 (32), 44 (27)
XII	ГЖХ	—	100 (10) [M-C ₂ H ₄] ⁺ , 99 (14) [M-C ₂ H ₅] ⁺ , 84 (6) [M-C ₂ H ₄ -H ₂ O] ⁺ , 83 (9), 72 (29), 71 (15), 55 (100)
XIII	ХМС, ГЖХ	1	173 (5) [M-H] ⁺ , 157 (50) [M-OH] ⁺ , 145 (7) [M-C ₂ H ₅] ⁺ , 129 (27) [M-OC ₂ H ₅] ⁺ , 99 (36), 83 (100), 55 (30)
XIV	ПГ	2	—
XV	ПГ	следы	—

* Метод хромато-масс-спектрометрии.
² Метод полярографии.

Схема 3

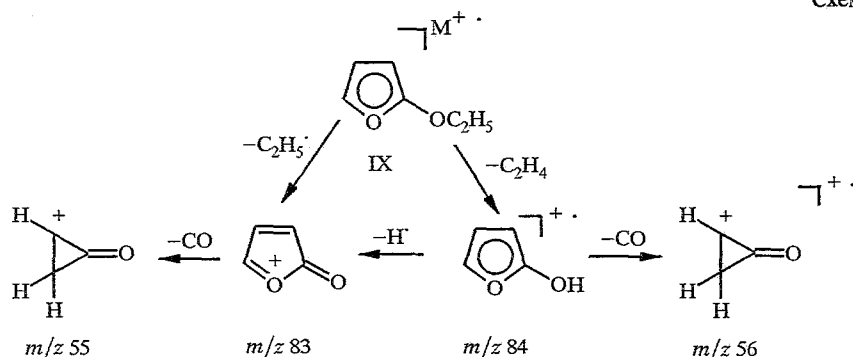


В реакционной смеси обнаружены два вещества, имеющие одинаковую картину фрагментации под действием электронного удара. В их масс-спектрах молекулярный ион не наблюдается, однако, как и в спектрах изомеров диацетала VII, присутствует фрагмент $[M-H]^+$ (m/z 129). Полученные данные позволяют идентифицировать эти продукты как *цис*- и *транс*-изомеры 2-гидрокси-5-этокси-2,5-дигидрофурана (VI) и представить картину их распада в виде схемы 3.

При сопоставлении масс-спектров соединений V—VII просматриваются некоторые общие закономерности их фрагментации под действием электронного удара. Основные направления распада молекулярных ионов протекают с участием групп OH и C_2H_5 и приводят в итоге к сокращению размеров гетероцикла. При распаде молекулярных ионов гидроксиддигидрофуранов V и VI, в отличие от диэтоксипроизводного VII, наблюдается выброс фрагмента C_2H_3 , а также отщепление осколков CHO (в случае соединения V) или $C_2H_5 + CO$ (CHO) (для соединения VI), приводящее к ионам m/z 73 и 72. Характерное для этоксисоединений VI и VII направление фрагментации молекулярного иона осуществляется по схеме $M^+ \rightarrow m/z$ 129 \rightarrow m/z 99.

Масс-спектры *цис*- и *транс*-изомеров диацетала VII, полученные при анализе реакционной смеси методом хромато-масс-спектрометрии, совпадают со спектрами этого соединения полученного препаративно [2], причем в обоих случаях соотношение *цис:транс* составляет 2,5 : 1. Примечательно, что 2-гидрокси-5-этокси-2,5-дигидрофуран (VI) также образуется в основном в виде *цис*-формы (соотношение *цис:транс* в этом случае составляет 4,5 : 1). Для 2,5-дигидроокси-2,5-дигидрофурана (V) в реакционной смеси методом хромато-масс-спектрометрии обнаружен только один изомер, который, с учетом сказанного, предположительно имеет *цис*-конфигурацию.

В реакционной смеси обнаружено также вещество, масс-спектр которого содержит молекулярный ион M^+ 112. Характер его распада с образованием фрагментов m/z 84 ($M-C_2H_4$), 83 ($M-C_2H_5$), 56 ($M-C_2H_2-CO$) и 55 ($M-C_2H_5-CO$) позволяет приписать ему структуру 2-этоксифурана (IX) (см. схему 4).



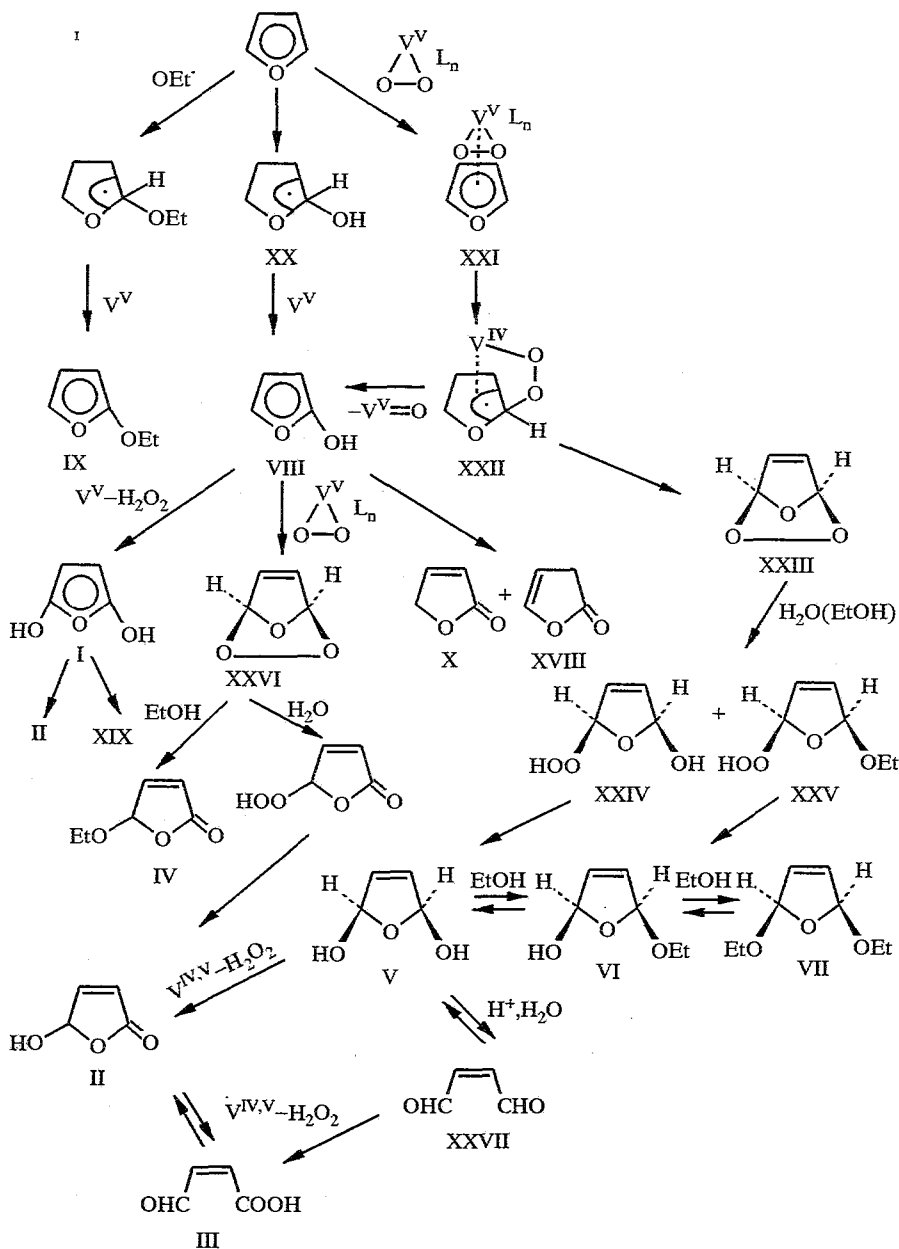
Из анализа масс-спектров соединений II—VII и IX видно, что их фрагментация в основном протекает с участием заместителей при атомах C(2) и C(5) цикла (наряду с выбросом радикалов OH^\cdot , $OC_2H_5^\cdot$, $C_2H_5^\cdot$ или H^\cdot наблюдается элиминирование молекул CO, CO₂ или H₂O). Эти особенности фрагментации наблюдаются также у фуранона X, являющегося устойчивым таутомером 2-гидроксифурана (VIII) (в его спектре обнаружены осколочные ионы m/z 84 [M]⁺, 83 [M-H]⁺, 56 [M-CO]⁺, 55 [M-H-CO]⁺ и 40 [M-CO₂]⁺) и эфира янтарной кислоты XIII (в спектре зарегистрированы фрагменты m/z 173 [M-H]⁺, 157 [M-OH]⁺, 145 [M-C₂H₅]⁺ и 129 [M-OC₂H₅]⁺). Соединения X и XIII дополнительно идентифицированы методом ГЖХ в присутствии свидетелей.

Несмотря на образование в обсуждаемой реакции небольших количеств малеиновой (XIV) и фумаровой (XV) кислот (общий выход около 2%), их этиловые эфиры (XVI и XVII), как и другие ожидаемые в соответствии со схемой 1 продукты (XVIII и XIX) методом хромато-масс-спектрометрии и ГЖХ обнаружить не удалось. Не исключено, что они образуются в очень малых количествах, не определяемых использованными аналитическими методами.

Для объяснения образования соединений I—XV мы предлагаем схему наиболее вероятных направлений перекисного окисления фурана в присутствии VO₂SO₄ в водно-этанольной среде (см. схему 5).

Преимущественное образование *цис*-изомеров дигидрофуранов V—VII можно объяснить стереонаправленным окислением фуранового ядра, координированного с пероксоформой катализатора [2]. В соответствии с литературными и полученными нами экспериментальными данными предполагается, что в рассматриваемой реакции фурановое ядро взаимодействует в основном с двумя активными частицами, генерируемыми в системе H₂O₂—ванадий^{IV,V} в кислой среде: свободным радикалом OH[·] [3, 12] и пероксокомплексом ванадия^V [13—15]. В результате присоединения гидроксильного радикала к фурану образуется аддукт XX [16], приводящий к гидроксифурану VIII. С учетом результатов работ [17, 18] можно ожидать, что при взаимодействии субстрата с пероксоформой катализатора на первой стадии получается π-комплекс XXI, перегруппировывающийся в σ-комплекс XXII [13, 15]. Последний распадается по альтернативным направлениям с образованием соединения VIII либо *эндо*-пероксида XXIII, описанного в качестве промежуточного продукта фотосенсибилизированного окисления фурана [19, 20]. Интермедиаты VIII и XXIII неустойчивы и быстро превращаются: соединение VIII — в более стабильные таутомерные формы X и XVIII [21]; соединение XXIII — в продукты гидролиза (алкоголиза) XXIV и XXV [20]. Гидроксифуран VIII, кроме того, окисляется с образованием соединений I и XXVI. Продукты XXIV и XXV далее превращаются в дигидрофураны V и VI, соединение XXVI — в фураноны II и IV, а гипотетический 2,5-дигидроксифуран (I) — в кислоты II + III и XIX.

Схема 5



Дигидросидигидрофуран V и продукт его гидролиза — малеиновый диальдегид (XXVII) окисляются до кислоты II + III.

С учетом литературных данных можно предположить, что дигидрофураны V и VI образуются в основном в процессе катализируемого ионами ванадия окислительно-восстановительного распада гидропероксидов XXIV и XXV. С точки зрения механизма кислотно-катализируемого превращения полуацеталей в ацетали мало вероятно, чтобы O-алкилирование соединений V и VI (до соответствующих продуктов VI и VII) в принятых нами условиях протекало в заметной степени из-за присутствия в системе большого количества воды и недостаточно высокой концентрации протонов. Однако, по данным хромато-масс-спектрометрии, площади (S) хроматогра-

фических пиков дигидрофуранов V—VII находятся в зависимости: $S_V < S_{VI} < S_{VII}$. Это говорит о том, что равновесие $V \rightleftharpoons VI \rightleftharpoons VII$ в обсуждаемой реакции сдвинуто вправо. Данный факт можно объяснить облегчением замещения гидроксильной группы в соединениях V и VI на этоксильную под действием присутствующего в системе сильного комплексообразователя — ионов ванадия^V, образующих устойчивые комплексы с молекулами воды или анионами HO^- [22]. Сохранение стереоструктуры образующихся при этом продуктов VI и VII может быть связано с процессом замещения в координационной сфере ванадиевого катализатора.

Образование этоксифурана IX, по-видимому, связано с атакой субстрата образующимися в системе этоксильными радикалами, однако вклад этого направления представляется незначительным. В целом имеющиеся данные позволяют говорить о том, что основные стадии рассматриваемой реакции протекают с участием пероксокомплексов ванадия, а не свободных радикалов.

Таким образом, детальное исследование состава продуктов перекисного окисления фурана методом хромато-масс-спектрометрии позволило впервые экспериментально доказать образование в принятых условиях гидрокси-, этокси- и этокси-дигидрофуранов V—VII и этоксифурана IX. Эти вещества представляют собой особую группу гетероциклических соединений, содержащих в качестве заместителя при фурановом цикле енольную или полуацетальную гидроксильную (этоксильную) группу. Повышенный интерес к этим веществам вызван своеобразием химических свойств, обусловленным сочетанием в их молекулах связей $\text{C}=\text{C}$, а также эндо- и экзоциклических фрагментов $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Соединения I, V и VIII, в отличие от аналогичных гидроксипроизводных бензольного ряда, крайне нестабильны. В различных вариантах перекисного окисления фурановых соединений предполагалось их промежуточное образование [7—10], которое, однако, не было экспериментально зафиксировано. В соответствии со схемой 5 и данными работ [4, 21, 23] мы также рассматриваем эти соединения в качестве интермедиатов при образовании более устойчивых циклических продуктов II, IV, VII, X и XVIII.

Представленные результаты, свидетельствующие о преимущественном образовании гидрокси-, этокси- и этокси-дигидрофуранов, этоксифурана, а также таутомерных γ -лактонных форм гидроксифуранов при взаимодействии фурана с H_2O_2 и VOSO_4 в водном этаноле, дополняют полученные нами ранее сведения об особенностях механизма перекисного окисления фурановых соединений и могут служить основой для разработки новой методологии синтеза указанных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия окисления фурана и методика анализа реакционной смеси с помощью хромато-масс-спектрометрии, ГЖХ и ТСХ приведены в сообщении [2]. Суммарный выход продуктов II—IV, XI и XII, а также выход кислот XIV и XV определяли по полярографической методике [24].

Устойчивые продукты IV, VII и X были выделены вакуумной перегонкой и охарактеризованы спектрально, а из соединений IV, VII были получены 4-(2,4-динитрофенил)гидразоно-2-бутеновая кислота (XXVIII) и бис(2,4-динитрофенил)дигидразон малеинового диальдегида (XXIX) соответственно. Спектральные характеристики продуктов IV и VII соответствовали приведенным в литературе [2, 11, 21]. Гидразоны XXVIII и XXIX имели $T_{\text{пл}} 247\text{--}250^\circ\text{C}$ (с разл.) и 310°C (с разл.) соответственно. Лит. $T_{\text{пл}} > 250^\circ\text{C}$ (с разл.) [25] и 310°C [2] соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грунская Е. П., Бадовская Л. А., Посконин В. В., Якуба В. Ф. // ХГС. — 1998. — № 7. — С. 898.
2. Посконин В. В., Бадовская Л. А., Поварова Л. В. // ХГС. — 1998. — № 7. — С. 893.
3. Посконин В. В., Бадовская Л. А. // ХГС. — 1991. — № 11. — С. 1462.

4. *Посконин В. В.* Дис.... канд. хим. наук. — Краснодар, 1990. — 178 с.
5. *Посконин В. В., Бадовская Л. А., Грунская Е. П., Саркисян А. В., Поварова Л. В.* // Химия и технология фурановых соединений. — Краснодар: Изд-во Кубан. гос. технол. ун-та, 1996. — С. 56.
6. *Джилкрист Г.* // Химия гетероциклических соединений. — М.: Мир, 1996. — С. 246.
7. *Салчинкин А. П.* // Ж. прикл. химии. — 1959. — Т. 32. — С. 1605.
8. *Лапкова Л. Б.* Автореф. дис.... канд. хим. наук. Ростов-на-Дону, 1963. — 19 с.
9. *Гвоздецкая В. П.* Дис.... канд. хим. наук. — Краснодар, 1974. — 118 с.
10. *Clauson-Kaas N., Fakstrop J.* // Acta chem. scand. — 1947. — Vol. 1. — P. 415.
11. *Посконин В. В., Бадовская Л. А., Гаврилова С. П., Кульневич В. Г.* // ЖОрХ. — 1989. — Т. 25. — С. 1701.
12. *Ozawa J., Hanaki A.* // Chem. Pharm. Bull. — 1989. — Vol. 37. — P. 1407.
13. *Mitoun H., Saussine L., Daire E., Postel M., Fischer J., Weiss R.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1983. — Vol. 105. — P. 3101.
14. *Вольнов И. И.* Пероксокомплексы ванадия, ниобия и тантала. — М.: Наука, 1987. — 184 с.
15. *Bonchio M., Conte V., Di Furia F., Modena G., Moro S.* // Inorg. Chem. — 1994. — Vol. 33. — P. 1631.
16. *Shiga T., Isomoto A.* // J. Phys. Chem. — 1969. — Vol. 74. — P. 1139.
17. *Гехман А. Е., Мусеева Н. И., Мусеев И. И.* // Изв. АН. Сер. хим. — 1995. — № 4. — С. 605.
18. *B. Virtanen P. O. I., Puutio M.* // Finn. Chem. Lett. — 1981. — N 1. — P. 49.
19. *Schenck G. O.* // Lieb. Ann. Chem. — 1953. — Bd 584. — S. 156.
20. *Gollnick K., Griesbeck A.* // Tetrahedron. — 1985. — Vol. 41. — P. 2057.
21. *Бадовская Л. А.* Дис.... д-ра хим. наук. — Краснодар, 1982. — 436 с.
22. *Бончев П.* Комплексообразование и каталитическая активность. — М.: Мир, 1975. — 272 с.
23. *Посконин В. В., Поварова Л. В., Бадовская Л. А.* // ХГС. — 1996. — № 5. — С. 633.
24. *Кузовникова И. А.* // Дис.... докт. хим. наук. — Краснодар, 1975. — 115 с.
25. *Посконин В. В., Бадовская Л. А., Бутин А. В.* // ЖОрХ. — 1997. — Т. 33. — С. 574.

Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар 350072, Россия

Поступило в редакцию 09.09.97
После переработки 17.03.98