

А. В. Бутин, Т. А. Строганова, В. Г. Кульневич

ПОЛИФУРИЛ(АРИЛ)АЛКАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

12*. РЕАКЦИИ РАЗРЫВА С—Fur СВЯЗИ В РЯДУ
ПОЛИФУРИЛ(АРИЛ)АЛКАНОВ

Рассмотрены реакции, протекающие с разрывом связи С—Fur. Установлено, что при кипячении 3,4-диметоксифенилбис(5-метилфур-2-ил)метана в кислой среде имеет место диспропорционирование по двум направлениям с образованием трис(5-метилфур-2-ил)метана. В результате кислотно-катализируемого взаимодействия 5-метилфурфурола с этиленгликолем в зависимости от катализатора образуется либо 2-(5-метилфур-2-ил)-1,3-диоксолан, либо трис(5-метилфур-2-ил)метан. Обработка тритилперхлоратом 2-(5-метилфур-2-ил)-1,3-диоксолана или *гем*-трис(5-метилфур-2-ил)этана приводит к перхлоратам трис(5-метилфур-2-ил)карбения или бис(5-метилфур-2-ил)метилкарбения соответственно.

Лабильность связей С—Ag в *гем*-полиарилалканах известна уже давно и, как правило, их разрыв происходит в суперкислых средах, что наблюдается с помощью спектроскопии ЯМР [2], в концентрированной H₂SO₄ (по данным электронной спектроскопии [3]), а также в условиях препаративных опытов с использованием эквимольных количеств катализаторов Фриделя—Крафтса [4]. Следует отметить, что указанный разрыв протекает тем легче, чем выше π -основность ароматического кольца и чем более стабильна уходящая частица — карбокатион или продукт его превращения.

Некоторые реакции, при которых происходит разрыв связи С—Ag, имеют практическое значение. Например, конденсацией анизола и пропионового альдегида с последующим диспропорционированием образующегося 1,1-бис(4-метоксифенил)пропана получают 1-(4-метоксифенил)пропен (анетол) [5, 6], который ранее выделяли из анисового масла.

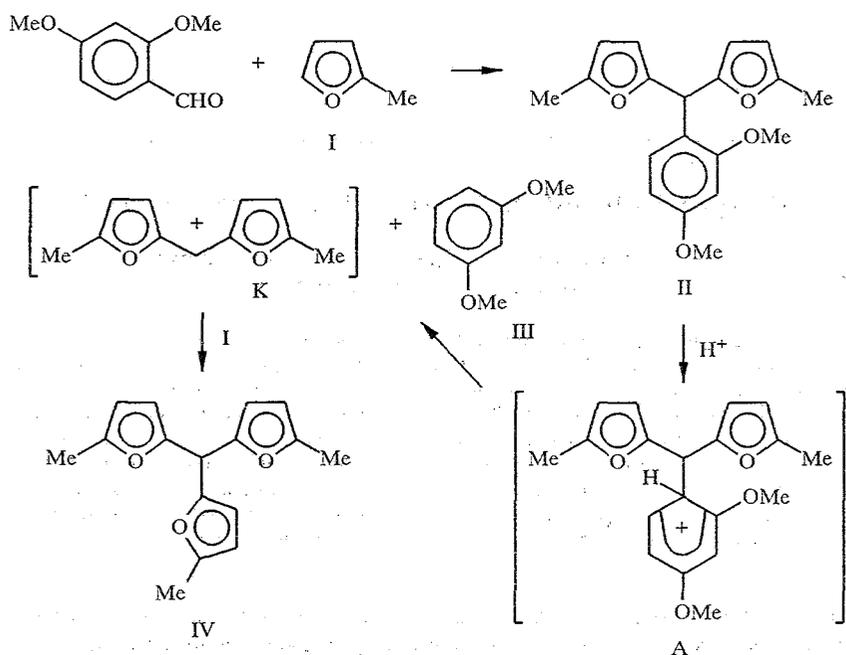
В ряду производных фурана следует ожидать большей легкости протекания таких реакций, поскольку фурановое кольцо более π -избыточно, чем бензольное [7]. Несмотря на известную ацидофобность алкилфуранов, при подборе подходящих условий разрыв связей С—Fur может быть использован в препаративных целях. Так, сообщалось о синтезе арилзамещенных салициловых кислот [8, 9], а также производных бензофура [2,3-*h*]-1-оксазуления [10], которые были получены в результате отщепления 2-метилфурана от исходного соединения.

В настоящей работе мы описываем ряд реакций, протекающих с разрывом связей С—Fur при участии полифурил(арил)алканов или приводящих к образованию таких структур.

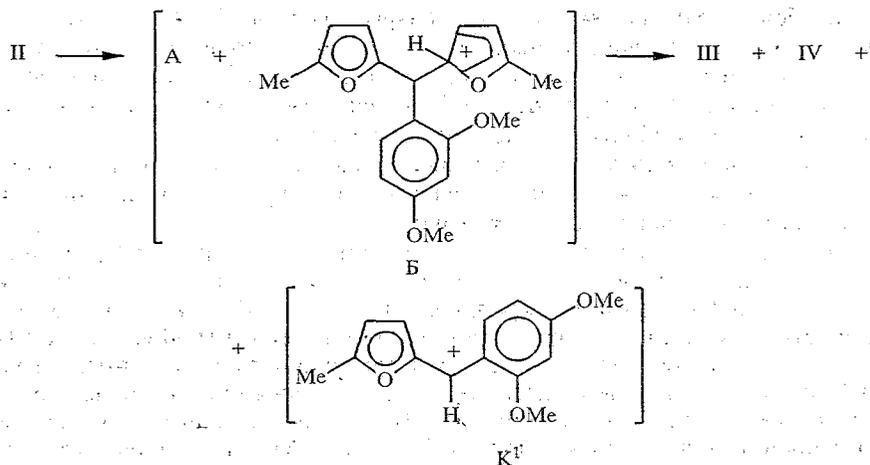
Ранее нами было обнаружено [11], что при конденсации 2,4-диметоксибензальдегида и сильвана (I) в бензоле в присутствии каталитических количеств HClO₄ помимо аридифурилметана (II) в ходе реакции получают также диметилловый эфир резорцина (III) и трифурилметан (IV) (схема 1). Объясняя этот факт, мы полагали, что образование продуктов III и IV стало возможным благодаря протонированию в положении 1 ароматического кольца соединения II с последующим разложением возникающего при этом комплекса Уэланда (A) на дифурилметильный катион (K) и соединение III. В свою очередь, взаимодействие катиона K с имеющимся в избытке сильваном приводит к продукту IV.

* Сообщение II см. [1].

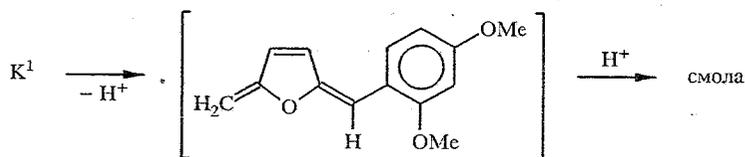
Схема 1



π -Избыточные фураны значительно легче, чем активированные бензоидные соединения, воспринимают электрофильную атаку. В связи с этим мы предположили возможность протекания диспропорционирования арилдифурилметана II с отщеплением молекулы алкилфурана. Для подтверждения этой гипотезы предварительно очищенное соединение II выдерживали в бензоле в присутствии каталитических количеств HClO_4 . Через некоторое время в реакционной смеси наряду с исходным арилдифурилметаном II методом ГЖХ были обнаружены соединения III и IV. Вероятно, такой результат может быть достигнут только в случае диспропорционирования исходного II по двум направлениям (через σ -комплексы A и B).

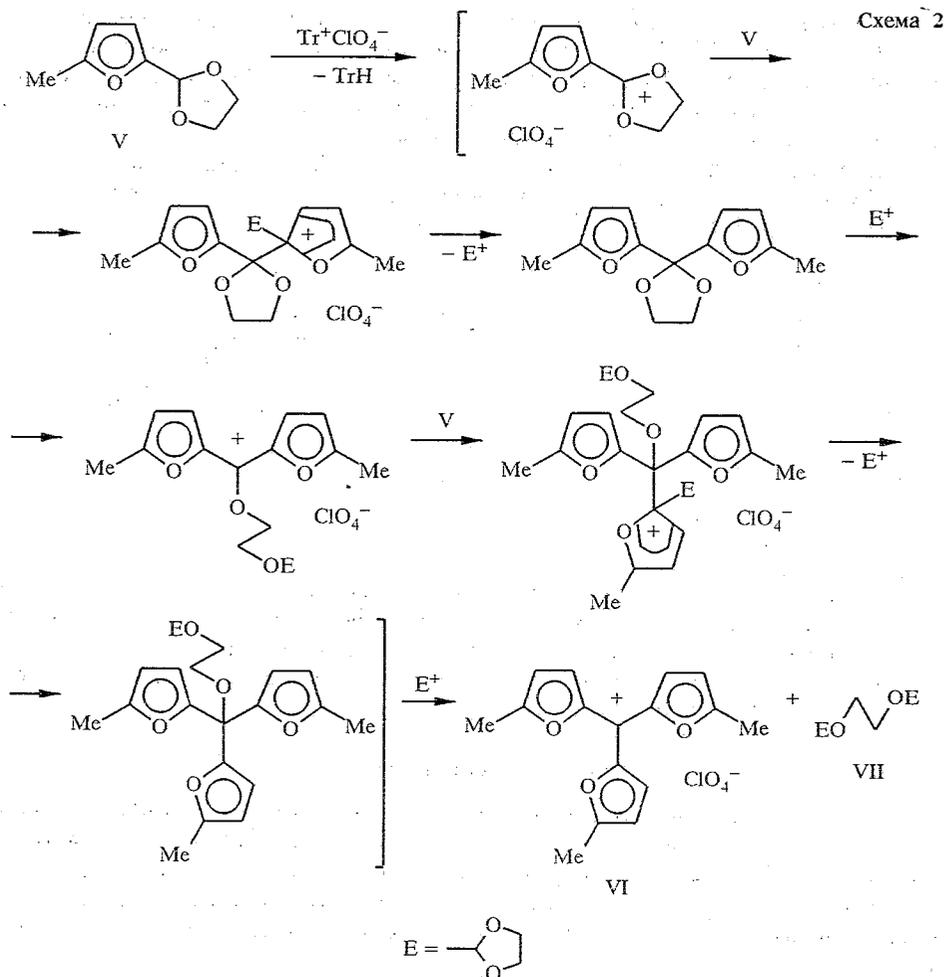


Отсутствие в реакционной смеси каких-либо других продуктов дало нам основание предположить олигомеризацию катиона K^1 через дигидрофурановое производное, объясняющую появление смолы на стенках колбы.



В предварительной публикации [12] мы сообщали о неудачной попытке синтеза 2-фурилдиоксоланиевой соли по известной методике получения ее ароматических аналогов [13]. В результате взаимодействия эквимольных количеств 2-(5-метилфуфур-2-ил)-1,3-диоксолана (V) и тритилперхлората в хлористом метиле или ацетонитриле вместо ожидаемой соли диоксолана V было получено соединение VI с выходом 90% (от теоретического). В настоящей работе мы осуществили указанную реакцию при соотношении реагентов V : $\text{Tr}^+\text{ClO}_4^- = 3 : 1$ (как требует стехиометрия превращения V \rightarrow VI) и получили аналогичный результат.

Мы предполагаем, что образование соли VI происходит по механизму, приведенному на схеме 2. В его пользу свидетельствует наличие в реакционной смеси соединения VII и продуктов его разложения [14], обнаруженных методом ГЖХ. В той же смеси найден и трифурилметан IV, который может быть продуктом катализируемой кислотой самоконденсации соединения V. Как нами установлено, выдерживание последнего в присутствии каталитических количеств кислот, в том числе $\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$, приводит к образованию соединения IV.



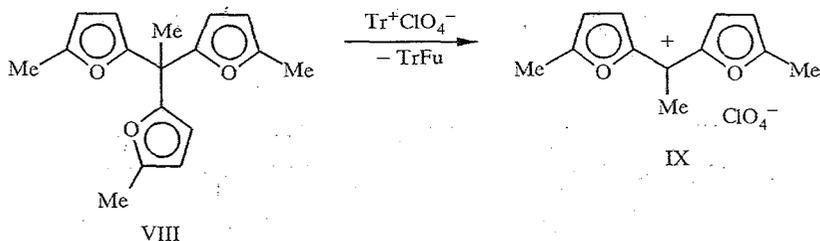
Зависимость соотношения продуктов IV : V ацеталирования
5-метилфурфуrolа этиленгликолем от катализатора

Катализатор	Соотношение IV : V (ГЖХ)
КУ-2 (10% от массы 5-метилфурфуrolа)	V*
Amberlyst 15 (10% от массы 5-метилфурфуrolа)	1 : 20
Amberlyst 15 (50% от массы 5-метилфурфуrolа)	IV*
<i>n</i> -Толуолсульфоkислота	1 : 3
HClO ₄	5 : 1
Et ₂ O·BF ₃	IV*

* Содержит следы второго соединения.

Известно, что синтез ацетальных производных пиррольных альдегидов сопряжен с некоторыми трудностями. Так, при взаимодействии производного формилпиррола с этиленгликолем в присутствии *n*-толуолсульфоkислота вместо ожидаемого продукта авторами работы [15] был выделен только трипиррилметан. Учитывая приведенные выше результаты и полученные нами в работе [15], мы изучили влияние кислотных катализаторов на селективность и направление реакции 5-метилфурфуrolа с этиленгликолем. Как видно из представленных в таблице данных, полученных с помощью ГЖХ, чем менее кислый катализатор используется в указанной реакции, тем предпочтительнее образование диоксолана V (выход V при использовании КУ-2 составляет 70...80% [16]), и, наоборот, применение более сильных кислот способствует образованию трифурилметана IV. Наиболее универсальным катализатором является Amberlyst-15. При варьировании его количества можно получить продукт V либо IV.

Еще одним примером, иллюстрирующим лабильность связи C—Fuг в полифурилалканах, является получение нами соли IX из *гем*-трифурилэтана (VIII) при обработке последнего тритилперхлоратом.



Решающую роль в этом превращении сыграла, очевидно, высокая стабильность катиона соли IX, который ранее был выделен в виде перхлората реакцией гидридного перемещения от *гем*-дифурилэтана к Tr⁺ClO₄⁻ [17]. «Акцепторные» свойства тритилперхлората по отношению к 2,5-диалкилфуранам были описаны ранее [9, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЖХ анализ проводили на приборе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором на стеклянной колонке (2500×3 мм) с 5% ПМФС-4 на носителе Chromaton N-AW-DMCS (0,250...0,315 мм), температура колонки 140...210 °С, детектора 150...230 °С, испарителя 200...320 °С. Газ-носитель азот, скорость 30 мл/мин. Чистоту и индивидуальность продуктов реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, система гексан—хлороформ, 3 : 1.

2,4-Диметоксифенилбис(5-метилфур-2-ил)метан (II), 2-(5-метилфур-2-ил)-1,3-диоксолан (V) и 1,1,1-трис(5-метилфур-2-ил)этан получены по методикам работ [11, 16 и 18] соответственно.

Методика диспропорционирования соединения II. В раствор 0,31 г (1 ммоль) соединения II в 15 мл бензола добавляют каплю 70% HClO_4 и кипятят с обратным холодильником в течение 4 ч. После охлаждения реакционную массу нейтрализуют NaHCO_3 , промывают водой, сушат над Na_2SO_4 , упаривают до объема 2 мл и анализируют методом ГЖХ.

Общая методика взаимодействия 5-метилфурфура с этиленгликолем. В раствор 2,2 г (20 ммоль) 5-метилфурфура и 0,6 г (20 ммоль) этиленгликоля в 30 мл бензола добавляют один из катализаторов: 0,2 г КУ-2, 0,2 г Amberlyst 15, 1 г Amberlyst 15, 0,01 г *n*-толуолсульфокислоты, 3 капли 70% HClO_4 или 3 капли $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$. Смесь кипятят с азеотропной отгонкой воды. После охлаждения реакционную массу фильтруют (в случае КУ-2, Amberlyst 15) или обрабатывают раствором NaHCO_3 , водой, сушат над Na_2SO_4 (в случае *n*-толуолсульфокислоты, HClO_4 , $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$), упаривают до объема 3 мл и анализируют методом ГЖХ.

Перхлорат трис(5-метилфур-2-ил)карбеня (VI). К раствору 0,46 г (3 ммоль) соединения V в 10 мл CH_2Cl_2 постепенно добавляют 0,34 г (1 ммоль) $\text{Tg}^+\text{ClO}_4^-$. Через 5 мин после полного растворения катализатора реакционную массу разбавляют 60...80 мл эфира и перемешивают, образовавшийся осадок отфильтровывают и промывают небольшим количеством эфира. Получают 0,31 г красного порошка продукта VI. Выход 87%. $T_{\text{разл}} 234...235^\circ\text{C}$. Указанная $T_{\text{разл}}$, а также данные ПМР и УФ спектров соединения VI идентичны приведенным в работе [17].

Перхлорат бис(5-метилфур-2-ил)метилкарбеня (IX). В раствор 0,27 г (1 ммоль) соединения VIII в 3 мл ацетонитрила постепенно вносят 0,34 г (1 ммоль) $\text{Tg}^+\text{ClO}_4^-$, через 10 мин реакционную массу разбавляют эфиром, осадок отфильтровывают, промывают эфиром и гексаном. Получают 0,27 г красных кристаллов продукта IX. Выход 76%. $T_{\text{разл}} 152...153^\circ\text{C}$. Указанная $T_{\text{разл}}$, а также данные ПМР и УФ спектров соединения IX идентичны приведенным в работе [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Строганова Т. А., Бутин А. В., Абаев В. Т., Заводник В. Е. // ХГС. — 1996. — № 2. — С. 168.
2. Olah G. A., Schlosberg R. H., Porter R. D., Mo Y. K., Kelli D. P., Mateescu G. D. // J. Amer. Chem. Soc. — 1972. — Vol. 94. — P. 2034.
3. Лаврушин В. Ф. // ДАН. — 1954. — Т. 45. — С. 809.
4. Якубов А. П., Цыганов Д. В., Беленький Л. И., Краюшкин М. М. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26. — С. 1976.
5. Пат. ФРГ 2418974 / К. Bauer, R. Mölleken // РЖХим. — 1977. — 11Н172.
6. Mölleken R. G., Bauer K. A. // Chem. Ztg. — 1980. — Bd 104. — S. 226.
7. Пожарский А. Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. — М.: Химия, 1985. — 297 с.
8. Усова Е. Б., Крапивин Г. Д., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1992. — № 9. — С. 1289.
9. Усова Е. Б., Крапивин Г. Д., Лысенко Л. И., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1993. — № 11. — С. 1289.
10. Бутин А. В., Абаев В. Т., Заводник В. Е., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1993. — № 5. — С. 627.
11. Бутин А. В., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1992. — № 4. — С. 566.
12. Бутин А. В., Кульневич В. Г., Абаев В. Т., Охлобыстин О. Ю. // ХГС. — 1992. — № 8. — С. 1141.
13. Meerwein H., Bodenbenner K., Borner P., Kunert F., Wunderlich K. // Ann. — 1960. — Bd 632. — S. 38.
14. Межеричкий В. В., Олехнович Е. П., Лукьянов С. М., Дорофеенко Г. Н. Ортоэфиры в органическом синтезе. — Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовск. ун-та, 1976. — С. 38.
15. Clezy P. S., Fookes C. J. R., Lau D. Y. K., Nichol A. W., Smythe G. A. // Austr. J. Chem. — 1974. — Vol. 27. — P. 357.
16. Зеликман З. И., Фалина Л. А., Шкрбец А. И., Кульневич В. Г. // Химия и химич. технология. — 1973. — Т. 16, № 9. — С. 54.
17. Бутин А. В., Кульневич В. Г., Абаев В. Т., Михайлюченко Н. Г., Шпаков А. В., Охлобыстин О. Ю., Заводник В. Е., Луценко А. И. // ХГС. — 1993. — № 3. — С. 329.
18. Кульневич В. Г., Соловченко Л. А., Журавлев С. В. // ХГС. — 1983. — № 5. — С. 592.