

А. В. Гутнов, В. Т. Абаев, А. В. Бутин,  
В. Е. Заводник, В. Г. Кульневич

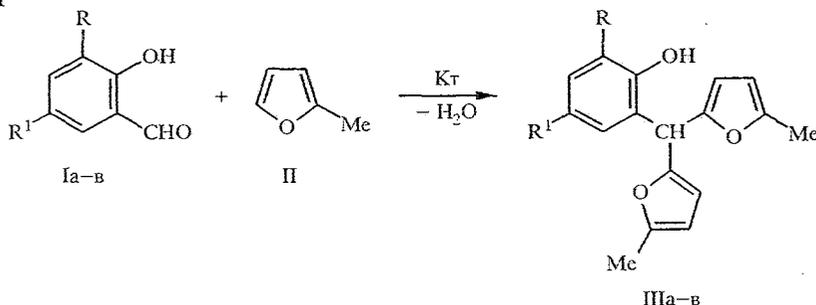
ПОЛИФУРИЛ(АРИЛ)АЛКАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

10\*. СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 2-ГИДРОКСИАРИЛДИФУРИЛМЕТАНОВ

Показано, что  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{B}(\text{OH})_3$ ,  $\text{PhB}(\text{OH})_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  могут быть катализаторами селективного синтеза 2-гидроксиарилдифурилметанов. Методом РСА установлено, что в кристалле 2-гидрокси-3,5-дифенилбис(5-метилфурил)метана молекулы связаны попарно двумя водородными связями между гидроксильной группой одной из них и атомом кислорода фуранового цикла другой.

Ранее мы сообщали о том, что реакция конденсации салицилового альдегида и его замещенных (Ia—в) с сильваном (II) в бензоле в присутствии  $\text{HClO}_4$  сопровождается рециклизацией образующихся при этом 2-гидроксиарилдифурилметанов (IIIa—в) в производные бензофуранов и дальнейшей циклизацией последних в производные 5,6-дигидро-4Н-бензо[*b*]фуоро[2,3-*h*]циклопента[*b*]фурана [2, 3]. В связи с этим выход соединений III был невысок (см., например, табл. 1), а выделение конечных продуктов связано с определенными трудностями, требующими использования колоночной хроматографии. (Отметим, что при повышении кислотности среды следует ожидать увеличения скорости побочных реакций.) Исключение составляли замещенные 3-нитросалицилового альдегида, которые при конденсации с сильваном давали только продукты типа III. Этот факт нами был объяснен наличием внутримолекулярной водородной связи между группой OH и атомом кислорода нитрогруппы, которая препятствовала рециклизации [3].

Схема 1



Для того, чтобы свести к минимуму указанные выше побочные реакции, мы попытались подобрать мягкие катализаторы, которые обеспечивали бы селективное протекание конденсации альдегидов Ia—в с сильваном II и преимущественное образование продуктов IIIa—в (схема 1). Применение  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , предложенного ранее для синтеза арилдифурилметанов [4], не дало никаких преимуществ по сравнению с  $\text{HClO}_4$ . В литературе сообщалось, что взаимодействие салицилового альдегида с сильваном в присутствии сильноокислой ионообменной смолы Amberlist 15 приводит с высоким

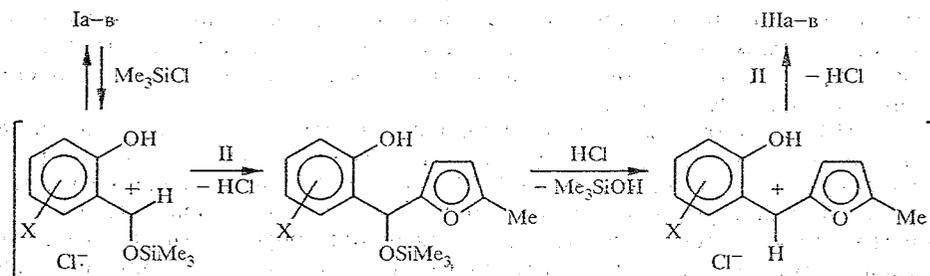
\* Сообщение 9 см. [1].

выходом к 2-гидроксифенилдифурилметану [5]. Мы осуществили эту реакцию как в диоксане, так и в бензоле и показали, что в обоих случаях имеют место побочные превращения.

Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве катализатора  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ . Так, в присутствии последнего конденсация салицилового альдегида Ia с сильваном в бензоле закончилась через 20...30 мин, а выход продукта IIIa составил 90% (табл. 1).

Как мы полагаем, первой стадией реакции является координация  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  с карбонильной группой альдегида ввиду высокой прочности связи Si—O. Образовавшийся комплекс достаточно электрофилен для атаки фуранового цикла (схема 2). Следующий шаг — обычное электрофильное замещение в фурановом цикле арилфурилкарбениевым ионом. Так как во время реакции получается более кислый хлороводород, она носит автокаталитический характер.

Схема 2



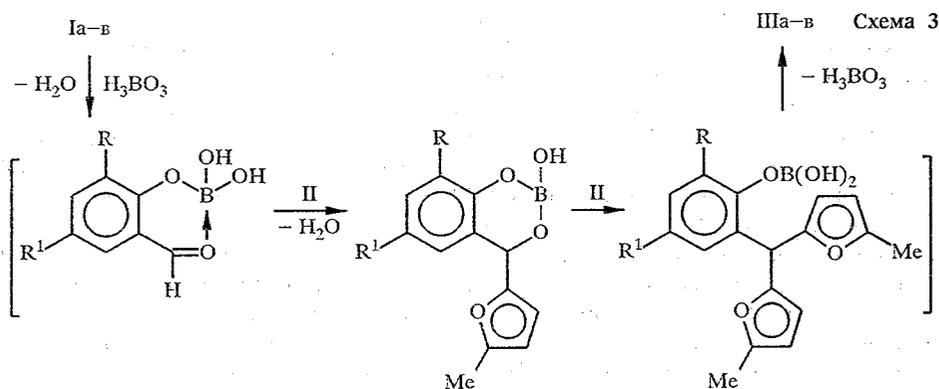
Хлороводород частично удаляется из органического слоя возникающей при конденсации по схеме 1 водой, что сводит к минимуму побочную рециклизацию. Однако увеличение продолжительности реакции приводит к некоторому накоплению продуктов рециклизации вследствие увеличения количества  $\text{HCl}$  в реакционной среде. Подчеркнем, что  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  является универсальным катализатором и может быть использован в синтезе других арилдифурилметанов.

Катализаторами рассматриваемой реакции могут также служить производные борной кислоты. Попытка получить производное 2-гидроксифенилфурилкарбинола конденсацией 5-нитросалицилового альдегида с сильваном в присутствии фенолборной кислоты, по аналогии с данными работы [6], не удалась, а вместо карбинола мы получили соединение Ib. Оказалось, что такими же каталитическими свойствами обладают сама борная кислота и ее ангидрид. Реакция очень селективна, в нее вступают только салициловые альдегиды, что, возможно, связано с образованием хелатного комплекса альдегида с борной кислотой (схема 3).

Таблица 1

Выходы соединений IIIa—в в зависимости от используемого катализатора

Соединение	Выход, %			
	$\text{HClO}_4$ [3]	$\text{Me}_3\text{SiCl}$	$\text{B}_2\text{O}_3, \text{B}(\text{OH})_3$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$
IIIa	21	90	5	5
IIIб	12	65	50	36
IIIв	24	45	48	38



Имея неоспоримое преимущество (полное отсутствие побочных продуктов, в том числе и осмоления реакционной смеси) перед другими катализаторами, производные борной кислоты обладают, однако, существенным недостатком — высокой чувствительностью к эффектам заместителей. Так, например, из салицилового альдегида продукт Ia получается с очень низким выходом (см. табл. 1).

В ИК спектрах 2-гидроксиарилдифурилметанов IIIa—v, снятых в вазелиновом масле, валентные колебания гидроксильной группы представлены узкой полосой в области 3350...3470 см<sup>-1</sup>, указывающей на то, что группа OH участвует в образовании только одного типа водородных связей, о чем уже сообщалось ранее [3]. Для выяснения природы этих водородных связей нами осуществлен рентгеноструктурный анализ монокристалла 2-гидрокси-3,5-дйодфенилбис(5-метилфур-2-ил)метана (Iг), полученного йодированием соединения Ia. Проекция молекулярной модели дйодида Iг приведена на рис. 1, координаты атомов, величины длин связей и валентных углов — в таблицах 2—4. Результаты анализа показали, что молекулы соединения Iг в кристалле связаны попарно двумя водородными связями между гидроксильной группой одной молекулы и атомом кислорода одного из фурановых циклов другой (рис. 2). Параметры водородной связи: длина C(2)—H(30A) 2,215 Å, угол O(3A)H(30A)O(2) 175,3°. Фурановый цикл O(2)C(6)C(7)C(8)C(9) плоский (среднее отклонение 0,0102 Å). Атомы H(30A), O(3A) и C(17A) отстоят от этой плоскости на 1,313, 1,722 и 2,959 Å соответственно. Отметим также, что атом кислорода O(2) отклоняется на 0,016 Å по ту же сторону плоскости цикла, что и другие атомы, участвующие в образовании водородной связи O(3A)—H(30A)...O(2).

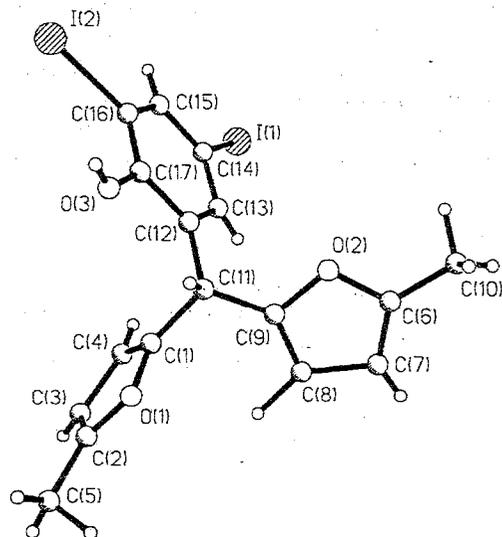


Рис. 1. Проекция пространственной модели молекулы 3,5-дйод-2-оксифенилбис(5-метилфур-2-ил)метана Iг

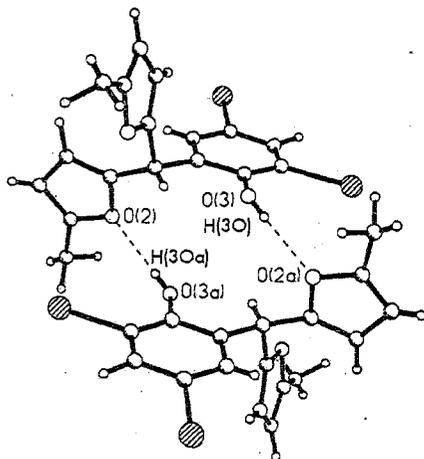


Рис. 2. Фрагмент упаковки в кристалле молекул 3,5-дйод-2-оксифенилбис(5-метилфур-2-ил) метана Iг

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 элюентами: гексан—хлороформ—ацетон, 6 : 1 : 1 (для Ia); гексан—хлороформ—ацетон, 4 : 1 : 1 (для Ib); гексан—хлороформ, 3 : 1 (для Iv и Ig). Проявление парами йода.

Рентгеноструктурное исследование 2-гидрокси-3,5-дйодфенилбис(5-метилфур-2-ил)метана (Iг). Моноклинные кристаллы соединения Iг состава  $C_{17}H_{14}I_2O_3$  выращены из смеси

Т а б л и ц а 2

Координаты неводородных атомов ( $\text{Å} \times 10^4$ ) и температурные факторы ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) молекулы соединения Iг

АТОМ	x	y	z	U(eq)
I(1)	9329(1)	8515(1)	7365(1)	43(1)
I(2)	10360(1)	7957(1)	4757(1)	53(1)
O(1)	4771(7)	922(6)	5825(2)	44(2)
O(2)	3026(6)	4566(6)	6280(2)	36(2)
O(3)	6996(7)	4866(6)	5010(2)	41(2)
C(1)	5654(10)	2298(8)	6105(3)	31(3)
C(2)	5466(12)	-46(9)	6008(4)	48(3)
C(3)	6689(10)	606(10)	6385(4)	43(3)
C(4)	6787(9)	2158(9)	6444(3)	39(3)
C(5)	4772(18)	-1667(11)	5719(5)	80(5)
C(6)	1787(9)	4305(9)	6681(3)	40(3)
C(7)	1592(10)	3064(11)	7031(4)	43(3)
C(8)	2890(10)	2538(10)	6824(3)	44(3)
C(9)	3724(8)	3504(8)	6385(3)	32(3)
C(10)	875(11)	5306(11)	6644(5)	63(4)
C(11)	5086(9)	3604(8)	5983(3)	30(3)
C(12)	6559(9)	5127(8)	6009(3)	31(3)
C(13)	7069(9)	5975(8)	6536(3)	32(3)
C(14)	8455(8)	7349(8)	6551(3)	34(3)
C(15)	9371(10)	7936(9)	6038(3)	39(3)
C(16)	8907(9)	7124(9)	5523(3)	36(3)
C(17)	7536(8)	5732(8)	5494(3)	30(3)

Длины связей в молекуле соединения Iг

Связь	l, Å	Связь	l, Å
I(1)—C(14)	2,117(7)	I(2)—C(16)	2,097(7)
O(1)—C(1)	1,369(8)	O(1)—C(2)	1,35(1)
O(2)—C(6)	1,350(9)	O(2)—C(9)	1,38(1)
O(3)—C(17)	1,330(8)	C(1)—C(4)	1,29(1)
C(1)—C(11)	1,53(1)	C(2)—C(3)	1,30(1)
C(2)—C(5)	1,55(1)	C(3)—C(4)	1,44(1)
C(6)—C(7)	1,37(1)	C(6)—C(10)	1,46(2)
C(7)—C(8)	1,48(2)	C(8)—C(9)	1,34(1)
C(9)—C(11)	1,46(1)	C(11)—C(12)	1,492(8)
C(12)—C(13)	1,40(1)	C(12)—C(17)	1,417(9)
C(13)—C(14)	1,369(8)	C(14)—C(15)	1,39(1)
C(15)—C(16)	1,36(1)	C(16)—C(17)	1,374(9)

гексан—хлороформ, 5 : 1; параметры элементарной ячейки:  $a = 8,677(3)$ ,  $b = 9,443(3)$ ,  $c = 22,559(4)$  Å;  $V = 1691,9(1,7)$  Å<sup>3</sup>. Пространственная группа P 21/a,  $z = 4$ . Параметры элементарной ячейки и интенсивности 2075 независимых отражений с  $I > 2\delta(I)$  получены на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 без монохроматора (MoK $\alpha$ -излучение,  $\theta/2\theta$ -сканирование до  $2\theta = 45^\circ$ ). Структура расшифрована прямым методом с помощью комплекса программ SHELXTL [7] и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении до факторов расходимости  $R = 0,064$  и  $R_w = 0,069$ . Координаты водородных атомов можно получить у авторов.

2-Гидроксиарилбис(5-метилфур-2-ил)метаны (Ia—в). А. К раствору 0,10 моль производного салицилового альдегида и 0,22 моль силвана в 20...80 мл бензола (количество бензола зависит от растворимости альдегида) добавляют 1...1,5 мл Me<sub>3</sub>SiCl. Через 10...20 мин

Таблица 4

Валентные углы в молекуле соединения Iг

Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
C(1)—O(1)—C(2)	105,8(6)	C(6)—O(2)—C(9)	107,6(6)
O(1)—C(1)—C(4)	109,5(8)	O(1)—C(1)—C(11)	116,4(7)
C(4)—C(1)—C(11)	134,1(7)	O(1)—C(2)—C(3)	112,3(8)
O(1)—C(2)—C(5)	116,2(8)	C(3)—C(2)—C(5)	131,4(11)
C(2)—C(3)—C(4)	104,2(9)	C(1)—C(4)—C(3)	108,3(7)
O(2)—C(6)—C(7)	111,0(8)	O(2)—C(6)—C(10)	116,3(7)
C(7)—C(6)—C(10)	132,6(8)	C(6)—C(7)—C(8)	104,9(7)
C(7)—C(8)—C(9)	106,3(8)	O(2)—C(9)—C(8)	110,0(6)
O(2)—C(9)—C(11)	115,1(6)	C(8)—C(9)—C(11)	134,6(8)
C(1)—C(11)—C(9)	110,6(6)	C(1)—C(11)—C(12)	110,0(6)
C(9)—C(11)—C(12)	113,2(6)	C(11)—C(12)—C(13)	122,3(6)
C(11)—C(12)—C(17)	119,9(6)	C(13)—C(12)—C(17)	117,8(5)
C(12)—C(13)—C(14)	121,1(6)	I(1)—C(14)—C(13)	120,6(5)
I(1)—C(14)—C(15)	119,2(4)	C(13)—C(14)—C(15)	120,1(6)
C(14)—C(15)—C(16)	119,7(6)	I(2)—C(16)—C(15)	119,7(6)
I(2)—C(16)—C(17)	118,5(5)	C(15)—C(16)—C(17)	121,7(6)
O(3)—C(17)—C(12)	114,8(5)	O(3)—C(17)—C(16)	125,6(6)
C(12)—C(17)—C(16)	119,5(6)		

смесь разогревается и выделяется вода. Через 1 ч органический слой фильтруют через силикагель, фильтрат упаривают и кристаллизацией остатка получают продукт I.

Б. Добавляют к 0,10 моль альдегида и 0,22 моль сальвана в 50 мл бензола 50...100 мг  $V(OH)_3$ ,  $PhV(OH)_2$  или  $V_2O_3$  и полученную смесь кипятят с насадкой Дина—Старка в течение 2 ч, после чего раствор охлаждают и фильтруют через силикагель. Фильтрат упаривают, остаток перекристаллизовывают.

Выходы продуктов Ia—в указаны в табл. 1, физико-химические характеристики этих соединений соответствуют приведенным в работе [3].

2-Гидрокси-3,5-дигидрофенилбис(5-метилфур-2-ил)метан (Iг). К раствору 2,7 г (0,01 моль) соединения Ia в 50 мл этанола добавляют 1,0 г (0,025 моль) NaOH в минимальном количестве воды. Затем при перемешивании порциями добавляют 5,1 г (0,02 моль) тонко растертого йода. (К концу добавления может выделяться масло, в этом случае необходимо добавить спирт.) После окончания добавления смесь осторожно нейтрализуют раствором HCl и разбавляют водой. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из гексана. Получают 4,4 г (85%) продукта Iг.  $T_{пл}$  110...111 °С. Найдено, %: С 39,09, Н 2,79, I 48,65.  $C_{17}H_{14}I_2O_3$ . Вычислено, %: С 39,25, Н 2,71, I 48,80.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлюченко И. Г., Бутин А. В., Заводник В. Е., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1993. — № 6. — С. 751.
2. Бутин А. В., Заводник В. Е., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1992. — № 7. — С. 997.
3. Бутин А. В., Крапивин Г. Д., Заводник В. Е., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1993. — № 5. — С. 616.
4. Бутин А. В., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1991. — № 9. — С. 1277.
5. Riad A., Mouloungui Z., Delmas M., Gaset A. // Synth. Commun. — 1989. — Vol. 19. — P. 3169.
6. Dunsdon S. J., Martin J. A. // Tetrahedron. — 1985. — Vol. 41. — P. 2919.
7. Sheldrick G. M. Computational crystallography. — New York: Oxford University Press. — 1982. — P. 506.

Северо-Осетинский государственный  
университет, Владикавказ 362040

Поступило в редакцию 27.11.95

Кубанский государственный технологический  
университет, Краснодар 350072