

СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФУРАНОВОГО РЯДА

© 2019 г. Г. З. Раскильдина*, Ю. Г. Борисова, Ш. Ш. Джумаев, С. С. Злотский

Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, 450062 Россия

*email: graskildina444@mail.ru

Поступило в Редакцию 8 июня 2019 г.

После доработки 8 июня 2019 г.

Принято к печати 13 июня 2019 г.

Синтезированы циклические ацетали фурановых альдегидов (фурфурола, 5-гидроксиметилфура-2-карбальдегида и фуран-2,5-дикарбальдегида) и спиртов (этиленгликоля и 2-сульфанилэтанола). Изучено влияние соотношения исходных реагентов на выход полученных ацеталей.

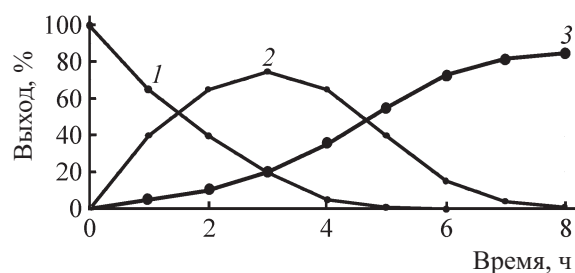
Ключевые слова: циклические ацетали, фурфурол, 5-гидроксиметилфуран-2-карбальдегид, фуран-2,5-дикарбальдегид, этиленгликоль, 2-сульфанилэтанол

DOI: 10.1134/S0044460X19120023

Фурфурол, 5-гидроксиметилфуран-2-карбальдегид и их производные образуются в качестве основных продуктов переработки пентозанов и широко используются в малотоннажной химии, тонком органическом синтезе и для получения полимерных материалов и лекарств [1–6]. Описан синтез биоразлагаемых олиго- и полиэфиров, а также амидов на основе 5-гидроксиметилфуран-2-карбальдегида и фуран-2,5-дикарбоновой кислоты [7]. Фуран-2,5-дикарбальдегид применяют для получения бисаминов и полиамидов на их основе [8, 9]. Использование 5-гидроксиметилфуран-2-карбальдегида и фуран-2,5-дикарбальдегида для алкилирования ароматических углеводородов позволяет получить полициклические соединения, важные в плане синтеза биологически активных препаратов [10].

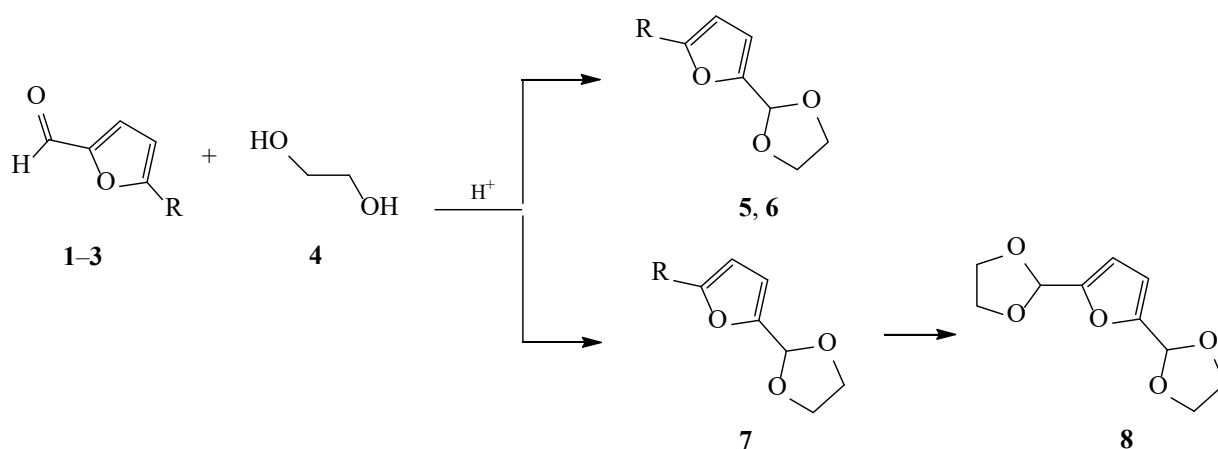
Нами получены циклические ацетали некоторых карбонильных соединений фуранового ряда. Взаимодействие фурфурола **1** и 5-гидроксиметилфуран-2-карбальдегида **2** с избытком этиленгликоля **4** в присутствии кислотных катализаторов в неполярных растворителях (удаление воды по методу Дина–Старка) привело с количественным выходом к соответствующим 1,3-диоксоланам **5**, **6** (схема 1).

Фуран-2,5-дикарбальдегид **3** с эквимолярным количеством гликоля **4** образует моно- **7** и диацеталь **8** в соотношении 6:1. При 6-кратном избытке диола **4** образуется соединение **8** основной продукт конденсации. На рисунке приведены кинетические кривые расходования исходного диальдегида **3** и накопления моно- **7** и диацетала **8**. Так, при 6-кратном мольном избытке гликоля **4** (80°C) в присутствии *n*-толуолсульфоокислоты 90%-ная конверсия исходного диальдегида **3** достигается за 3.5 ч, максимальный выход моноацетала **7** (75%)



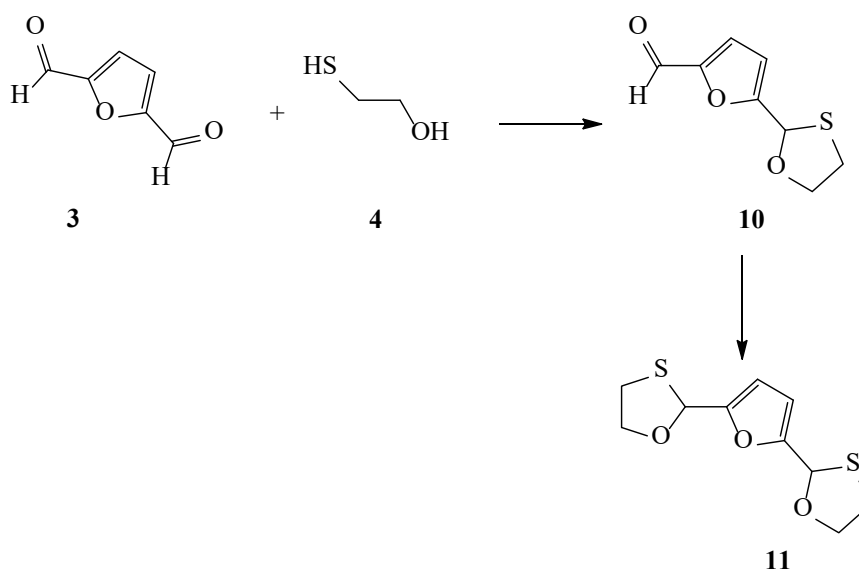
Кривые расходования исходного фуран-2,5-дикарбальдегида диальдегида **3** (1), накопления моно- **7** (2) и диацетала **8** (3) при конденсации с гликолем **4** (мольное соотношение **3:4** = 1:6, 80°C).

Схема 1.



$R = H$ (1, 5), CH_2OH (2, 6), CHO (3, 7).

Схема 2.



наблюдается через 2 ч. Для образования диацетала **8** с выходом более 70% требуется не менее 6 ч.

Конденсация диальдегида **3** с 2-сульфанилэтанолом **9** при эквимольном соотношении реагентов приводит к образованию моно- (**10**) и бициклических (**11**) продуктов реакции (схема 2). Максимальный выход (90%) соединения **11** был достигнут при мольном соотношении реагентов $3:9 = 1:4$ за 5 ч.

Мы сравнили активность гликоля **4** и 2-сульфанилэтанола **9** в реакции с диальдегидом **3** методом конкурентных реакций. На начальных стадиях, когда образуются в основном монопроизводные

7 и **10**, судя по их выходам, этиленгликоль **4** в 1.5 раза активнее 2-сульфанилэтанола **9** (исходное соотношение реагентов $3:4:9 = 0.3:1:1$).

Строение ацеталей этиленгликоля **5–8** и 2-сульфанилэтанола **10, 11** устанавливали методом ЯМР и подтверждали с помощью хромато-масс-спектрометрии.

Таким образом, синтезированы циклические ацетали ряда фурановых альдегидов и этиленгликоля и меркаптоэтанола. Установлено влияние соотношения исходных реагентов на выход полученных ацеталей. Диальдегид (2,5-диформилфуран) с эквимольным количеством этиленгликоля

образует 5-(1,3-диоксолан-2-ил)-2-фуриальдегид и 2,2-фуран-2,5-диил-1,3-диоксолан в соотношении 6:1. При 6-тикратном избытке 1,2-этандиола по отношению к диальдегиду основным продуктом является 2,2-фуран-2,5-диил-1,3-диоксолан. Показано, что по отношению к 2,5-диформилфурану этиленгликоль активнее меркаптоэтанола в 1.5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE-500 (500.13 МГц) в CDCl_3 . Внутренний стандарт – тетраметилсилан. Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе HRGS 5300 Mega Series Carlo Erba с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – гелий, расход 30 мл/мин, колонка длиной 25 м, температура 50–280°C, программируемый нагрев со скоростью 8 град/мин, температура детектора 250°C, температура испарителя 300°C. Хромато-масс-спектры записывали на приборе Хроматэк-кристалл 5000.2 (капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, длительность анализа 20 мин, температура источника ионов 260°C, температура переходной линии 300°C, диапазон сканирования 30–300 Да, давление 37–43 мТорр, газ-носитель – гелий, скорость нагрева 20 град/мин). Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом.

Общая методика синтеза ацеталей фуранового ряда. Смесь 0.06 моль (0.12 моль в случае диальдегида **3**) спирта, 0.02 моль альдегида, 0.2 г TsOH и 40 мл бензола (или толуола) перемешивали при 80°C в течение 3–8 ч с насадкой Дина–Старка до выделения расчетного количества воды. По окончании реакции смесь осушали прокаленным хлоридом кальция, фильтрат упаривали. Продукты реакции выделяли вакуумной перегонкой.

2-(Фуран-2-ил)-1,3-диоксолан (5). Выход 92%, т.кип. 100–101°C (7 мм рт. ст.). Найденные физико-химические параметры соответствуют литературным данным [11].

[5-(1,3-Диоксолан-2-ил)фуран-2-ил]метанол (6).¹ Выход 90%, т.кип. 150–151°C (3 мм рт. ст.), бесцветная жидкость, постепенно кристаллизуется при охлаждении. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.88 т (2H, CH_2O , $J = 3.1$ Гц), 4.03 д (2H, CH_2O , $J =$

3.1 Гц), 4.50 с (2H, CH_2OH), 5.95 с (1H, CHO), 6.45 д (1H, CH= , $J = 3.0$ Гц), 6.50 д (1H, CH= , $J = 3.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 56.73 (CH_2OH), 65.82 (CH_2O), 95.77 (CH), 113.44 (CH=), 120.98 (CH=), 151.01 (C=), 162.05 (C=). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 170 (20), 139 (20), 125 (100), 95 (35), 73 (73).

5-(1,3-Диоксолан-2-ил)фуран-2-карбальдегид (7). Выход 75%, т. кип. 149–150°C (3 мм рт. ст.), бесцветная жидкость, постепенно кристаллизуется при охлаждении. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.90 т (2H, CH_2O , $J = 3.1$ Гц), 4.00 д (2H, CH_2O , $J = 3.1$ Гц), 5.88 с (1H, CH), 6.50 д (1H, CH= , $J = 3.0$ Гц), 7.10 с (1H, CH=), 9.50 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 65.33 (CH_2O), 97.54 (CH), 128.27 (CH=), 148.84 (C=), 151.83 (C=), 178.01 (CHO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 168 (5), 139 (10), 123 (100), 95 (25), 73 (15).

2,2'-Фуран-2,5-диилбис(1,3-диоксолан) (8). Выход 80%, т. кип. 159–161°C (3 мм рт. ст.), бесцветная жидкость, постепенно кристаллизуется при охлаждении. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.92 т (4H, CH_2O , $J = 3.1$ Гц), 4.00 т (4H, CH_2O , $J = 3.1$ Гц), 5.82 с (2H, CH), 6.53 д (1H, CH= , $J = 3.0$ Гц), 7.10 с (1H, CH=). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 65.33 (CH_2O), 97.54 (CH), 128.27 (CH=), 151.83 (C=). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 212 (5), 139 (5), 123 (100), 95 (20), 73 (50).

5-(1,3-Оксатиолан-2-ил)фуран-2-карбальдегид (10). Выход 78%, т. кип. 149–150°C (3 мм рт. ст.), бесцветная жидкость, постепенно кристаллизуется при охлаждении. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.70 т (2H, CH_2S , $J = 6.2$ Гц), 4.00 д (2H, CH_2O , $J = 6.2$ Гц), 5.88 с (1H, CH), 6.50 д (1H, CH= , $J = 4.9$ Гц), 7.10 с (1H, CH=), 9.50 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 32.77 (CH_2S), 71.55 (CH_2O), 87.54 (CH), 109.54 (CH=), 154.04 (C=), 178.01 (CHO). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 184 (22), 183 (70), 155 (8), 95 (25), 89 (100).

2,2'-Фуран-2,5-диилбис(1,3-оксатиолан) (11). Выход 80%, т. кип. 159–161°C (2 мм рт. ст.), бесцветная жидкость, постепенно кристаллизуется при охлаждении. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.90 т (4H, CH_2S , $J = 6.1$ Гц), 4.10 д (4H, CH_2O , $J = 6.1$ Гц), 5.82 с (2H, 2 CH), 6.53 д (1H, CH= , $J = 4.0$ Гц), 7.10 с (1H, CH=). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 33.45 (CH_2S), 72.20 (CH_2O), 87.77 (CH),

¹ Физико-химические характеристики совпадают с коммерческим образцом (сайт каталога <https://www.abcr.de/ru/>).

110.38 (CH=), 151.05 (C=). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 244 (20), 183 (60), 155 (25), 95 (5), 89 (100).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (конкурс мол_эв_а, Эврика! Идея, договор № 19-33-8000219 от 07.12.2018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернышев В.М., Кравченко О.А., Анаников В.П. // Усп. хим. 2017. Т. 86. № 5. С. 357; Chernyshev V.M., Kravchenko O.A., Ananikov V.P. // Russ. Chem. Rev. 2017. Vol. 86. N 5. P. 357. doi 10.1070/RCR4700.
2. Клушин В.А., Галкин К.И., Кашипарова В.П., Криводаева Е.А., Кравченко О.А., Смирнова Н.В., Чернышев В.М., Анаников В.П. // ЖОрХ. 2016. Т. 52. Вып. 6. С. 783; Klushin V.A., Kashparova V.P., Kravchenko O.A., Smirnova N.V., Chernyshev V.M., Ananikov V.P., Galkin K.I., Krivodaeva E.A. // J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 6. P. 767. doi 10.1134/S1070428016060014.
3. van Putten R.-J., de Jong E., van der Waal J.C., Rasrendra C.B. // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. N 3. P. 1499. doi 10.1021/cr300182k
4. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 1; Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. // Petroleum Chemistry. 2015. V. 55. N 1. P. 1. doi 10.1134/S0965544115010107.
5. Lange J.P., van der Heide E., Buijtenen J.V., Price R. // ChemSusChem. 2012. Vol. 5. N 1. P. 66. doi 10.1002/cssc.201100648
6. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Злотский С.С. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 8. С. 1280; Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Zlotskii S.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. N 8. P. 1601. doi 10.1134/S107036321808008X
7. Zhang Z., Deng K. // ACS Catal. 2015. Vol. 5. N 11. P. 6529. doi 10.1021/acscatal.5b01491
8. Delidovich I., Hausoul P.J.C., Deng L., Pfitzenreuter R., Rose M., Palkovits R. // Chem. Rev. 2015. Vol. 116. N 3. P. 1540. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00354
9. Le N.T., Byun A., Han Y., Lee K.-I., Kim H. // Green and Sustainable Chemistry. 2015. Vol. 5. N 3. P. 115. doi 10.4236/gsc.2015.53015
10. Ryabukhin D.S., Zakusilo D.N., Kompanets M.O., Tarakanov A.A., Boyarskaya I.A., Artamonova T.O., Khododorkovskiy M.A., Opeida I.O., Vasilyev A.V. // Beilstein J. Org. Chem. . 2016. Vol. 12. P. 2125. doi 10.3762/bjoc.12.202
11. Хлебникова Т.Д., Хамидуллина И.В., Хусаинов М.А., Кантор Е.А. // Баш. хим. журнал. 2010. Т. 19. № 1. С. 190.

Synthesis of Cyclic Derivatives of Carbonyl Compounds of Furan Series

G. Z. Raskildina*, Yu. G. Borisova, Sh. Sh. Dzhumaev, and S. S. Zlotsky

Ufa State Petroleum Technical University, ul. Kosmonavtov 1, Ufa, 450062 Russia

*e-mail: graskildina444@mail.ru

Received June 8, 2019; revised June 8, 2019; accepted June 13, 2019

Cyclic acetals of furan aldehydes (furfural, 5-hydroxymethylfuran-2-carbaldehyde and furan-2,5-dicarbaldehyde) and alcohols (ethylene glycol and 2-sulfanylethanol) were synthesized. The effect of the ratio of the starting reagents on the yield of acetals obtained was studied.

Keywords: cyclic acetals, furfural, 5-hydroxymethylfuran-2-carbaldehyde, furan-2,5-dicarbaldehyde, ethylene glycol, 2-sulfanylethanol