

УДК 547.16 + 547.44:546.713/547.72

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ЭТИЛ-4,4,4-ТРИФТОР-3-ОКСИБУТЕНОАТА ЛИТИЯ

© 2019 г. Н. С. Болгачева, П. А. Слепухин, В. И. Филякова\*, В. Н. Чарушин

ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН»,  
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20

\*e-mail: filver@mail.ru; vif@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 4 апреля 2019 г.

После доработки 23 апреля 2019 г.

Принята к публикации 25 апреля 2019 г.

Взаимодействием этил-4,4,4-трифтор-3-оксибутеноата лития с  $Mn(OAc)_3$  впервые получен диэтил-2,5-дигидрокси-2,5-бис(трифторметил)тетрагидрофуран-3,4-дикарбоксилат. Строение 2S\*3S\*4S\*5S\*-изомера подтверждено методом РСА.

**Ключевые слова:** этил-4,4,4-трифтор-3-оксибутеноат лития, ацетат марганца (III), диэтил-2,5-дигидрокси-2,5-бис(трифторметил)тетрагидрофуран-3,4-дикарбоксилат, кристаллическая структура, РСА.

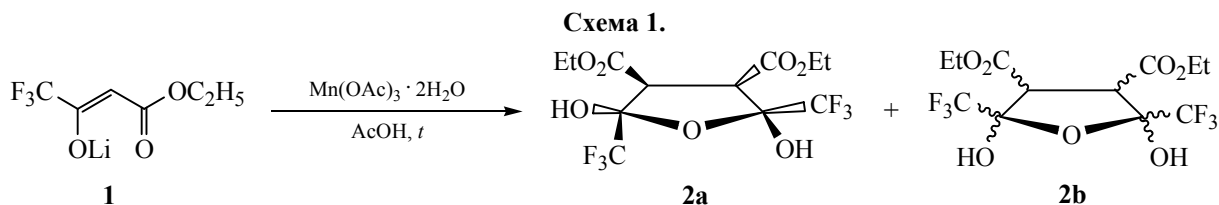
DOI: 10.1134/S0514749219060168

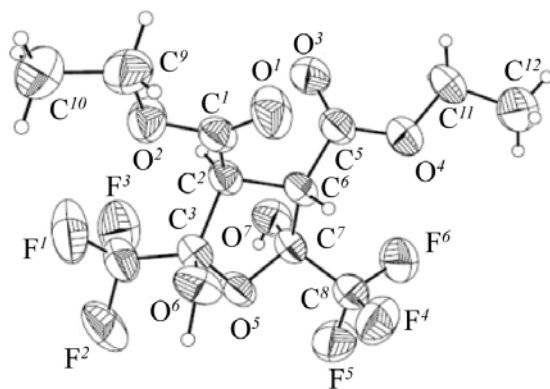
Известно, что под действием  $Mn(OAc)_3$  1,3-дикарбонильные соединения вступают в реакции окислительного присоединения к алкенам, алкинам, аренам, алкадиенам и алкенинам с образованием разнообразных полифункциональных соединений. При благоприятном расположении функциональных групп, образующихся в результате указанных реакций, соединения претерпевают дальнейшую циклизацию. Так, реакции ацетилацетона со стиролом,  $\alpha$ -метилстиролом, 2-метил-2-пентеном и 1-октеном сопровождаются окислительной циклизацией в производные 4,5-дигидрофурана. В аналогичных условиях ацетоуксусный эфир в реакции со стиролом также дает производное 4,5-дигидрофурана. [1].

Мы установили, что этил-4,4,4-трифтор-3-оксибутеноат лития (кетозфират **1**) при взаимодействии с  $Mn(OAc)_3$  подвергается окислительной циклизации с образованием диэтил-2,5-дигидрокси-2,5-

бис(трифторметил)тетрагидрофуран-3,4-дикарбоксилата **2**. Примеров образования производных тетрагидрофурана в реакциях фторалкилсодержащих  $\beta$ -кетозэфиров или их енолятов с ацетатами металлов в литературе не найдено. В поисковых системах SciFinder и Reaxys информация о соединении **2** отсутствует.

В результате взаимодействия кетозфирата **1** с  $Mn(OAc)_3$  получено масло, после хроматографирования которого выделен белый порошок. Пересадением данного порошка из  $CH_2Cl_2$  гексаном получены аналитический и монокристаллический образцы соединения **2**. Данные элементного анализа образцов соответствуют структуре тетрагидрофурана **2**. В спектрах ЯМР  $^1H$  и  $^{19}F$  наблюдается два набора резонансных сигналов, соответствующих двум изомерам тетрагидрофурана **2a** и **2b** (соотношение ~ 5:1) (схема 1).





2S\*3S\*4S\*5S\*-изомер соединения **2** по данным РСА в тепловых эллипсоидах 50% вероятности.

Методом РСА установлено, что основной продукт реакции, соединение **2a**, является 2S\*3S\*4S\*5S\*-изомером (см. рисунок).

Основные кристаллографические параметры соединения **2a**: кристалл моноклинный,  $P 2_1/c$ ,  $a$  7.8741(9) Å,  $b$  16.0999(17) Å,  $c$  12.8069(15) Å,  $\beta$  98.969(9)°,  $\mu$  0.170 мм<sup>-1</sup>. На углах  $2.62 < \theta < 28.29^\circ$  собрано 9174 отражений, из них независимых 3921 ( $R_{\text{int}}$  0.0344). Окончательные параметры уточнения:  $R_1$  0.1254,  $wR_2$  0.0794 (по всем отражениям),  $R_1$  0.0406,  $wR_2$  0.0736 [по отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ ],  $\text{Goof}$  1.000. Пики остаточной электронной плотности 0.174/–0.123 еÅ<sup>-3</sup>.

Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1911465).

Таким образом, обнаружена новая реакция этил-4,4,4-трифтор-3-оксибутирата лития и впервые получено новое производное тетрагидрофурана **2**. Причем, основным продуктом является 2S\*3S\*4S\*5S\*-изомер. Важно отметить, что кетоэфираты лития относятся к доступным фторалкилсодержащим субстратам: они получают в одну стадию конденсацией эфиров фторкарбоновых кислот и этилацета с гидридом лития в качестве конденсирующего агента [2].

Кетоэфират **1** получен конденсацией этилтрифторацетата с этилацетатом [2].  $\text{Mn}(\text{OAc})_3$  готовился предварительно по методике [3] (метод *a*) или использовался *in situ* (метод *b*).

**Диэтил-2,5-дигидрокси-2,5-бис(трифторметил)тетрагидрофуран-3,4-дикарбоксилат (2).** *a.* К раствору 4.83 г (0.018 моль) марганца (III) ацетата дигидрата в 10 мл  $\text{AcOH}$  при перемешивании добавляли 1 г (0.0053 моль) кетоэфирата **1**.

После перемешивания в течение 4 часов при 60–70°C, выдерживания в течение 15 часов при 18–20°C, отгоняли  $\text{AcOH}$ , масло хроматографировали (элюент – диэтиловый эфир), диэтиловый эфир упаривали, остаток пересаждали гексаном из хлористого метилена. Выход 0.25 г (26%), белый порошок, т.пл. 102–104°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1154 ср (C–F), 1198 с (C–F), 1253 с (C–F), 1274 ср (C–F), 1723 с (C=O), 3200–3416 уш (OH). Для изомера (**2a**): Спектр ЯМР <sup>1</sup>H ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.30 т (6H,  $\text{CH}_3$ , <sup>3</sup> $J$  7.13 Гц), 4.01 с (2H, CH), 4.21–4.40 м (4H,  $\text{CH}_2$ )<sup>1</sup>, 4.64 уш.с (2H, OH). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 78.02 с (CF<sub>3</sub>). Для изомера (**2b**): Спектр ЯМР <sup>1</sup>H ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.35 т (6H,  $\text{CH}_3$ , <sup>3</sup> $J$  7.12 Гц), 4.03–4.04 м (2H, CH), 4.21–4.40 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.64 уш.с (2H, OH). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 81.00 с (CF<sub>3</sub>). Найдено, %: C 37.29; H 3.53; F 29.40.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_7$ . Вычислено, %: C 37.51; H 3.67, F 29.67.

*б.* К раствору 0.65 г (0.0027 моль) марганца ацетата (II) тетрагидрата в 10 мл  $\text{AcOH}$  при перемешивании небольшими порциями добавляли 0.11 г (0.0007 моль) перманганата калия, нагревали (60–70°C) в течение 15 мин. В реакционную массу при перемешивании добавляли 1 г (0.0053 моль) кетоэфирата **1**. После перемешивания в течение 4 ч при 60–70°C, выдерживания в течение 15 ч при 18–20°C отгоняли 5 мл  $\text{AcOH}$ , остаток выливали в воду, экстрагировали диэтиловым эфиром. Растворитель отгоняли, остаток пересаждали из диэтилового эфира гексаном. Выход 0.24 г (25%), белый порошок, т.пл. 102–104°C. Спектральные характеристики образцов, полученных методами *a* и *b* идентичны.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F получены на спектрометре Bruker AVANCE-500, внутренние стандарты – ТМС и  $\text{C}_6\text{F}_6$ . ИК спектры соединений записаны на приборе Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR в интервале 400–4000 см<sup>-1</sup> в твердом виде с помощью приставки диффузионного отражения (DRA). Элементный анализ проводили с использованием элементного анализатора Perkin Elmer PE 2400.

Рентгеноструктурное исследование проведено на оборудовании ЦКП ИОС УрО РАН. Эксперимент проведен на автоматическом с CCD-детектором «Хcalibur 3» по стандартной процедуре ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование с шагом 1° при  $T$  295(2) К).

<sup>1</sup> Сигналы групп  $\text{CH}_2$  изомеров **2a** и **2b** перекрываются между собой и с сигналом группы OH.

Структура определена прямым методом и уточнена полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода С–Н связей помещены в геометрически рассчитанные положения, протоны ОН-групп уточнены независимо в изотропном приближении. Все расчеты проведены с использованием программного пакета SHELX [4].

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП «САОС»).

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № АААА-А19-119011790132-7.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баданян Ш.О., Меликян Г.Г., Мкртчян Д.А. *Усп. хим.* **1989**, 23, 475. [Badanyan Sh.O., Melikyan G.G., Mkrtchyan D.A. *Russ. Chem. Rev.*, **1989**, 58, 286.] doi 10.1070/RC1989v058n03ABEH003440
2. Слепухин П.А., Болтачева Н.С., Филякова В.И., Чарушин В.Н. *Изв. АН. Сер. хим.* **2009**, 6, 1195. [Slepukhin P.A., Boltacheva N.S., Filyakova V.I., Charushin V.N. *Russ. Chem. Bull.* **2009**, 58, 1228.] doi 10.1007/s11172-009-0159-3
3. Руководство по неорганическому синтезу. Ред. Брауэр Г. М.: Мир, **1985**, 5, 1693.
4. Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* **2008**. A64, 112. doi 10.1107/S0108767307043930

## Oxidizing Cyclization of Lithium Ethyl-4,4,4-trifluoro-3-oxybutenoate

N. S. Boltacheva, P. A. Slepukhin, V. I. Filyakova\*, and V. N. Charushin

*Postovsky Institute of Organic Synthesis, UB, RAS, 620990, Russia, Yekaterinburg, ul. S. Kovalevskoi/Akademicheskaya 22/20*  
\*e-mail: filver@mail.ru; vif@ios.uran.ru

Received April 4, 2019; revised April 23, 2019; accepted April 25, 2019

Diethyl 2,5-dihydroxy-2,5-bis(trifluoromethyl)tetrahydrofuran-3,4-dicarboxylate has been obtained by interaction of lithium ethyl-4,4,4-trifluoro-3-oxobutanoate with  $Mn(OAc)_3$ . The structure of 2S\*3S\*4S\*5S\*-isomer has been confirmed by X-ray diffraction.

**Keywords:** lithium ethyl-4,4,4-trifluoro-3-oxobutanoate, manganese (III) acetate, diethyl-2,5-dihydroxy-2,5-bis(trifluoromethyl)tetrahydrofuran-3,4-dicarboxylate, crystal structure, X-ray diffraction