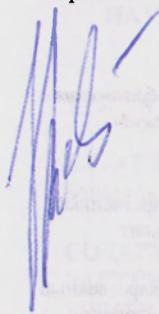


Учреждение образования
«Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина»



Менделеевские чтения 2016

Сборник материалов
Международной научно-практической конференции
по химии и химическому образованию

Брест, 26 февраля 2016 года

Брест
БрГУ имени А.С. Пушкина
2016

2. Гайшун, В. В. Рододендроны / В. В. Гайшун. – М. : Изд. дом МСП, 2004. – 32 с.
3. Косулина, Л. Г. Физиология устойчивости растений к неблагоприятным условиям среды / Л. Г. Косулина, Э. К. Луценко, В. А. Аксенова. – Ростов н/Д, 1993. – 636 с.
4. Методы определения растворимых и легкогидролизуемых углеводов / И. С. Шумилин [и др.]. – М. : Изд-во стандартов, 1992. – 16 с.

УДК 547.442

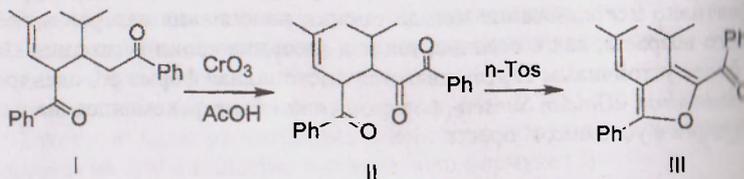
Л.С. НОВИКОВ, А.Н. ТРЕБЕНОК
Беларусь, Минск, БГПУ имени М. Танка

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОИЛФУРАНОВ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ 1,5-ДИКЕТОНОВ

Соединения, содержащие фурановый цикл, являются предшественниками многих природных соединений [1; 2], а также широко используются для получения лекарственных препаратов, красителей и биологически активных веществ [3; 4].

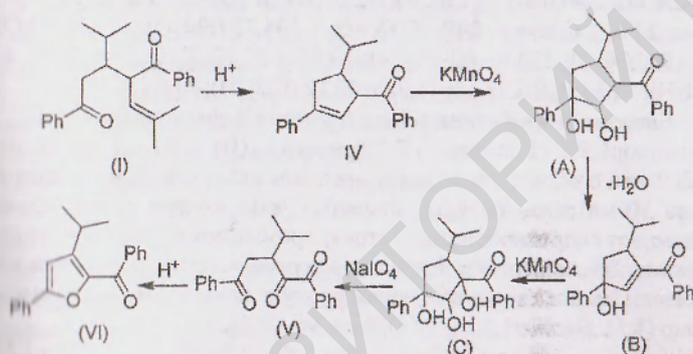
С целью получения новых структурных аналогов указанного класса соединений в настоящей работе сообщается о разработке двух ранее неизвестных подходов к синтезу функционально замещенных производных фурана с использованием в качестве исходного соединения легко доступного 2-изобутил-3-изопропил-1,5-дифенилпентан-1,5-диона (I).

Ключевой стадией первого предложенного способа получения 2-бензоил-4-изобутил-3-изопропил-5-фенилфурана (III) является использование реакции циклизации 4-изобутил-3-изопропил-1,5-дифенилпентан-1,2,5-триона (II), синтезированного окислением субстрата (I) избытком хромового ангидрида в уксусной кислоте:



В основе второго метода создания фуранового цикла лежит использование 1,5-дикетона (I) в качестве предшественника 3-бензоил-

изопропил-1-фенилциклопент-1-ена (IV), который при окислении по Лемье-Рудлоффу превращается в 3-изопропил-1,5-дифенилпентан-1,2,5-трион (V), циклизующийся при кипячении в присутствии полуолсульфокислоты в целевой продукт – 2-бензоил-3-изопропил-5-фенилфуран (VI). Образование 1,2,5-трикетона (V) при действии перманганата калия в присутствии периодата натрия на бензоилциклопентен (IV) можно представить как результат его последовательного гидроксирования, дегидратации, повторного гидроксирования и расщепления интермедиатов А, В, С в соответствии с известными литературными данными [5]:



В пользу предлагаемой схемы химической модификации ароилциклопентена (IV) свидетельствуют данные по его перманганатному окислению в присутствии NaIO_4 , а также обнаружение в продуктах реакции бензойной кислоты, образующейся из трикетона (V).

Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК-, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и масс-спектрами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Чистоту полученных соединений и ход реакций контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. ИК-спектры записывались на дифрактометре Bragg-D75JR в таблетках KBr и в виде растворов веществ в тетрагидрофуране. Масс-спектры получены на масс-спектрометре Varian MAT-311 с источником ионизирующего излучения 70 эВ. Спектры ЯМР ^{13}C записаны в виде спектров в форме на спектрометре Bruker AC-200 с применением в качестве стандарта тетраметилсилана. Данные элементного анализа синтезированных соединений соответствуют расчётным.

1,5-дифенилпентан-1,2,5-трион (I) получен по ранее описанной методике [6].

4-Изобутил-3-изопропил-1,5-дифенилпентан-1,2,5-трион(II).

Смесь 3,48 г (10 ммоль) дикетона (I) и 7,0 г (70 ммоль) хромового ангидрида в 100 мл уксусной кислоты перемешивают в течение 8 часов при 70 °С до исчезновения исходного субстрата по данным ТСХ. Реакционную смесь охлаждают, разбавляют 300 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, охлаждают этанолом, эфиром и кристаллизуют из спирта.

Получено 2,25 г (62 %) трикетона (II) с т.пл. 188–189 °С. ИК-спектр: 1710, 1693 и 1587 см^{-1} (C=O). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0,83 и 1,13 (6H, 2д, $J=7,2$ Гц, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1,36 и 1,71 (6H, 2с, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$); 2,34 (1H, м, $J_1=3,6$ Гц, $J_2=7,2$ Гц, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,73 (1H, дд, $J_1=3,6$ Гц, $J_2=10,8$ Гц, CHCO); 4,30 (1H, дд, $J_1=2,4$ Гц, $J_2=10,8$ Гц, $\text{CHC}=\text{}$); 5,55 (1H, д, $J_1=2,4$ Гц, $\text{CH}=\text{}$); 7,40–7,95 (10H, м, 2 Ph,). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 194,75 (PhCO); 171,50 (PhCOCO); 164,33 (PhCOCO); 126,98 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$); 19,85 и 20,12 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$); 25,61 и 27,00 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 30,89 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 41,92 и 42,12 (CHCH); 71,65 ($\text{CH}=\text{C}$).

2-Бензоил-4-изобутил-3-изопропил-5-фенилфуран (III).

Раствор 1,8 г (5 ммоль) 1,2,5-трикетона (II) в 20 мл сухого бензола кипятят 1 час с обратным холодильником и насадкой Дина-Старка в присутствии 10 мл *n*-толуолсульфокислоты. Реакционную смесь охлаждают, нейтрализуют гидрокарбонатом натрия, промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки бензола в вакууме остаток растворяют в смеси эфир-гексан, охлаждают и выпавший продукт кристаллизуют из смеси гексан-эфир (4:1). Выход 1,2 г (70 %), т.пл. 96–97 °С.

ИК-спектр: 1680 см^{-1} (C=O). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0,94 и 1,15 (6H, 2д, $J=7$ Гц, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 2,10 (1H, м, $J=7$ Гц, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,72 и 1,86 (6H, 2с, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$); 5,86 (1H, с, $\text{CH}=\text{}$); 7,55–8,05 (10H, м, 2Ph).

3-Бензоил-4-изопропил-1-фенилциклопента-1-ен (IV).

Раствор 7,0 г (20 ммоль) 1,5-дикетона (I) в 50 мл метилхлорида и 15 мл трифторуксусной кислоты выдерживают при комнатной температуре в течение двух суток, после чего нейтрализуют раствором соды, промывают водой и органический слой сушат сульфатом натрия. Растворитель упаривают и остаток кристаллизуют из метанола. Выход продукта 3,8 г (65 %), т. пл. 88–89 °С.

ИК-спектр: 1690 см^{-1} (C=O). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0,95 и 1,05 (6H, 2д, $J=8$ Гц, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1,74 (1H, м, $J=8$ Гц, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2,58 (1H, м, $\text{CH}-\text{CH}_2$); 3,04 (2H, м, CH_2-CH); 4,45 (1H, м, $\text{CH}-\text{CO}$); 6,05 (1H, с, $\text{CH}=\text{}$); 7,30 и 8,18 (10H, 2м, 2Ph).

3-Изопропил-1,5-дифенилпентан-1,2,5-трион (V).

К раствору 2,9 г (10 ммоль) циклопентена (IV) в 20 мл трет-бутанола в присутствии поташа (рН=7,5) при интенсивном перемешивании прибавляют 20 мл смеси водных растворов перманганата калия и периодата натрия (10 ммоль). Реакционную смесь выдерживают при комнатной тем-

пературе до исчезновения исходного субстрата по данным ТСХ, разбавляют водой, продукт экстрагируют эфиром и сушат сульфатом магния. После упаривания растворителя остаток хроматографируют на нейтральной окиси алюминия (элюент ацетон-гексан 1:6). Получают 1,8 г (58 %) трикетона (V) с т. пл. 172–173 °С (из спирта).

ИК-спектр: 1705, 1680, 1590 cm^{-1} (C=O). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0,95–1,10 (6H, 2д, $J=7$ Гц, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 2,20 (1H, м, $J=7$ Гц, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3,20–3,60 (3H, м, CH_2CH); 7,40 и 7,90 (10H, 2м, 2 Ph).

2-Бензиол-3-изопропил-5-фенилфуран (VI).

Раствор 1,5 г (5 ммоль) трикетона (V) в 20 мл сухого бензола кипятят с пипсадкой Дина-Старка в присутствии 10 мл *n*-толуолсульфокислоты до полной конверсии субстрата (по данным ТСХ). Реакционную смесь охлаждают, нейтрализуют раствором соды, промывают водой, сушат сульфатом магния, бензол частично удаляют в вакууме и остаток пропускают через слой нейтральной окиси алюминия (~2 см). После упаривания фильтрата, продукт кристаллизуют из гексана. Выход 0,90 г (62 %), т. пл. 74–75 °С.

ИК-спектр: 1675 cm^{-1} (C=O). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 0,93 и 1,25 (6H, 2д, $J=7$ Гц, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3,80 (1H, м, $J=7$ Гц, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6,76 (1H, с, $\text{CH}=\text{}$); 7,60–8,06 (10H, 2м, 2 Ph).

Таким образом, на примере 2-изобутенил-3-изопропил-1,5-дифенилпентан-1,5-диона показана возможность использования β,γ -непредельных 1,5-дикетонных в синтезе производных фурана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smith, A. B. *Synthesis and Reactions of Simple 3(2H)-Furanones* / A. B. Smith, P. A. Lavenberg, P. J. Jerris // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – Vol. 103, № 6. – P. 1501–1513.
2. Gurran, D. P. *Reduction of isoxazolines-2 a facile Synthesis of 3(2H)-Furanones* / D. P. Gurran, D. H. Singleton. – *Tetrahedron Lett.* – 1983. – Vol. 24. – P. 2079–2082.
3. Кульневич, В. Г. *Химия и технология фурановых соединений* / В. Г. Кульневич. – Краснодар, 1988. – С. 4–33.
4. Климантович, А. С. *Синтез фурансодержащих непредельных ароматических соединений* / А. С. Климантович // *Вопр. естествознания : сб. науч. ст.* – БГПУ. – Минск, 2011. – Вып. 7. – С. 118–120.
5. *Методы органической химии. Т. XI. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами.* – М.: Наука, 1967.