

УДК 547.721/729

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ 2-ГИДРОКСИОКСИРАНОВ В ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА НА СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2021 г. Г. М. Талыбов*

Азербайджанский технический университет, пр. Г. Джавида 2, Баку, AZ 1073 Азербайджан

**e-mail: gtalibov61@gmail.com*

Поступило в Редакцию 25 марта 2021 г.

После доработки 6 апреля 2021 г.

Принято к печати 15 апреля 2021 г.

Показано, что пропаргильные эфиры 2-гидроксиоксиранов в присутствии серебряной соли молибденовой гетерополиоксикислоты в качестве катализатора приводит к образованию производных фурана с выходом до 69.3% с высокой региоселективностью.

Ключевые слова: пропаргильные эфиры 2-гидроксиоксиранов, серебряная соль молибденовой гетерополиоксикислоты, региоселективность

DOI: 10.31857/S0044460X21060160

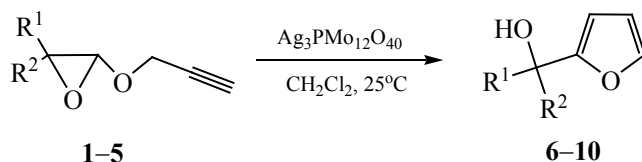
Многие арилзамещенные фураны являются структурными фрагментами физиологически активных органических соединений, обладающих широким спектром биологической активности, в частности, противотуберкулезной и антифунгицидной активностью [1–3]. Производные фурана также широко используются в органическом синтезе [4]. В связи с этим, разработка оригинальных методов синтеза соединений, содержащих фурановый фрагмент, представляется актуальной задачей.

Известны превращения алкинилоксиранов в замещенные фураны в присутствии каталитических количеств комплексных солей серебра, золота [5–7] и индия [8]. Использование данных катализаторов позволяет получать целевые продукты с высокой степенью регио- и диастереоселективности. Авторы [5] объясняют образование производных фуранов раскрытием оксиранового кольца и последующей внутримолекулярной циклизацией путем деалкоксилирования промежуточных продуктов. Данная реакция, как показано в работах [9–11], может успешно использоваться в синтезе

шести-, семи- и восьмичленных гетероциклов с высокой степенью диастереоселективности.

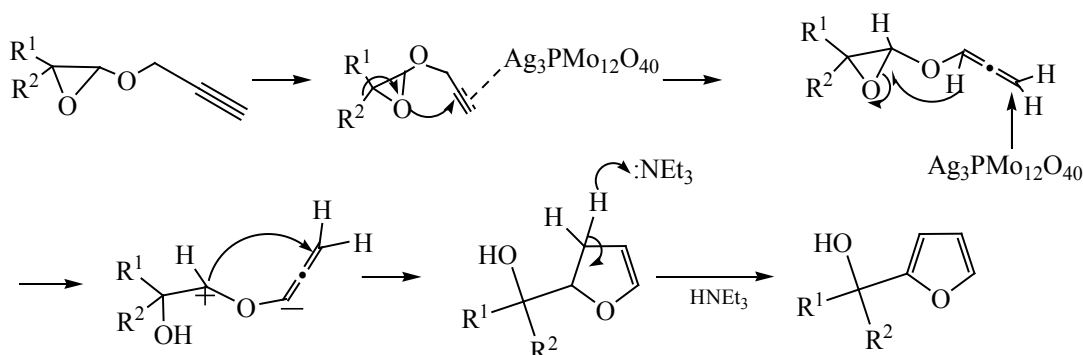
Нами показано, что полученные ранее [12, 13] пропаргильные эфиры 2-гидроксиоксиранов **1–5** могут быть использованы как исходные соединения для синтеза производных фурана **6–10**. В качестве эффективного катализатора была использована серебряная соль молибденовой гетерополиоксикислоты ($\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$). Данный катализатор получают реакцией солей серебра с фосфорномолибденовой гетерополиоксикислотой. Он часто используется для синтеза кислородсодержащих гетероциклических соединений [14]. В нашем случае $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ хорошо растворяется в реакционной среде (дихлорметане) и позволяет довести выход целевых продуктов до 69.3% (схема 1). Реакцию проводили при интенсивном перемешивании замещенных 2-оксиранолов **1–5** в присутствии катализатора и Et_3N в дихлорметане при 25°C в течение 17 ч. Целевые продукты реакции очищали с помощью колоночной хроматографии. Выходы пропаргильных эфиров 2-гидроксиоксиранов **8–10**

Схема 1.



$\text{R}^1 = \text{H}$ (**3–5**, **8–10**), Ph (**1**, **2**, **6**, **7**); $\text{R}^2 = \text{H}$ (**1**, **6**), Me (**2**, **7**); $\text{CH}=\text{CHMe}$ (**3**, **8**), C(Ph)=CH_2 (**4**, **9**), C(Bu)=CH_2 (**5**, **10**).

Схема 2.



с кратными связями в боковой цепи оказались выше, чем в случае предельных аналогов **6**, **7**.

Вероятный механизм образования производных фуранов в изученных нами реакциях включает промежуточное образование продуктов раскрытия оксиранового цикла и последующую циклизацию за счет внутримолекулярного нуклеофильного присоединения атома кислорода к ацетилен-металлическому π -комплексу, активированному катализатором, через промежуточную алленовую форму (схема 2).

Строение и состав полученных целевых соединений **6–10** подтверждены данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, элементного анализа. Так, в ИК спектрах соединения **6** наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний связи О–Н при 3338 см^{-1} , а также полосы поглощений валентных колебаний связи С–О при 1016 см^{-1} , характерных для вторичных спиртов. Две полосы деформационных колебаний связи О–Н при 1420 и 1330 см^{-1} присутствуют в спектрах третичного спирта **7**.

В спектре ЯМР ^1H сигналы фурановых протонов проявляются в виде дублета дублетов при ~ 5.93 (H^3 , $^3J_{\text{HH}} 3.2$, $^5J_{\text{HH}} 1.0$ Гц), ~ 6.25 (H^4 , $^3J_{\text{HH}} 3.2$, $^4J_{\text{HH}} 1.8$ Гц) и ~ 7.25 м. д. (H^5 , $^4J_{\text{HH}} 1.8$, $^5J_{\text{HH}} 1.0$ Гц).

Сигналы диастеротопных метиленовых *гем*-протонов регистрируются в области 5.76 (д, J 1.8), 6.07 м. д. (д, J 1.8) для 1-(фуран-2-ил)-2-фенилпроп-2-ен-1-ола **9** и при 5.74 (д, J 1.8), 6.08 м. д. (д, J 1.8) для 1-(фуран-2-ил)-2-метиленгексан-1-ола **10**.

(Фуран-2-ил)(фенил)метанол (6). К раствору 0.12 г $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ в 1.2 мл хлористого метилена при 25°C добавляли 0.043 г (0.25 ммоль) 1-фенил-1,2-эпокси-2-пропаргилоксиэтана **1** и 0.8 мл раствора Et_3N в 0.5 мл дихлорметана. Реакционную смесь перемешивали при 25°C в течение 17 ч, затем удаляли растворитель в вакууме и остаток очищали с помощью колоночной хроматографии (силикагель 100–160, элюент – этилацетат–гексан, 4:1). Выход 0.027 г (62.3%), бесцветное масло. ИК спектр, ν , см^{-1} : 700, 770, 850, 985, 1016 (С–О–С), 1450, 1600, 1645 (Ph), 3030 (Ph), 3080 (Ph), 3338 (О–Н). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д.: 1.92 уш. с (1H, OH), 5.11 с (1H, CHO), 5.93 д. д. (1H, H^3 -фуран, $^3J_{\text{HH}} 3.2$, $^5J_{\text{HH}} 1.0$ Гц), 6.25 д. д. (1H, H^4 -фуран, $^3J_{\text{HH}} 3.2$, $^4J_{\text{HH}} 1.8$ Гц), 7.23 д. т. (1H, Ph, $^4J_{\text{HH}} 4.0$, $^3J_{\text{HH}} 7.2$ Гц), 7.25 д. д. (1H, H^5 -фуран, $^4J_{\text{HH}} 1.8$, $^5J_{\text{HH}} 1.0$ Гц), 7.33 т. (2H, Ph, $^3J_{\text{HH}} 7.3$ Гц), 7.45 д. (2H, Ph, $^3J 7.9$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМ-

CO- d_6), δ_C , м. д.: 70.21 (COH), 105.24 (C⁴-фуран), 110.52 (C³-фуран), 124.46 (2C, Ph), 126.45 (Ph), 128.21 (2C, Ph), 140.40 (C⁵-фуран), 145.43 (Ph), 146.57 (C²-фуран). Найдено, %: C 75.65; H 5.83. C₁₁H₁₀O₂. Вычислено, %: C 75.84; H 5.79.

1-(Фуран-2-ил)-1-фенилэтан-1-ол (7) получали аналогично из 1-метил-1-фенил-1,2-эпоксид-2-пропаргиллоксиэтана **2**. Выход 61.6%, бесцветное масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 685, 770, 850, 985, 1010, 1330, 1420, 1600, 1645 (Ph), 3030, 3065, 3080 (Ph), 3385 (O–H). Спектр ЯМР ¹H (ДМСO- d_6), δ , м. д.: 1.04 с (3H, CH₃), 1.91 уш. с (1H, OH), 5.93 д. д (1H, H³-фуран, ³J_{HH} 3.2, ⁴J_{HH} 1.0 Гц), 6.25 д. д (1H, H⁴-фуран, ³J_{HH} 3.2, ⁴J_{HH} 1.8 Гц), 7.21 д. т (1H, Ph, ⁴J_{HH} 4.0, ³J_{HH} 7.2 Гц), 7.25 д. д (1H, H⁵-фуран, ³J_{HH} 1.8, ⁴J_{HH} 1.0 Гц), 7.33 т (2H, Ph, ³J 7.3 Гц), 7.45 д (2H, Ph, ³J 7.9 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСO- d_6), δ_C , м. д.: 21.36 (CH₃), 71.15 (COH), 105.29 (C⁴-фуран), 110.50 (C³-фуран), 123.63 (2C, Ph), 125.57 (Ph), 128.26 (2C, Ph), 140.45 (C⁵-фуран), 146.54 (Ph), 152.87 (C²-фуран). Найдено, %: C 76.63; H 6.31. C₁₂H₁₂O₂. Вычислено, %: C 76.57; H 6.43.

(2E)-1-(Фуран-2-ил)бут-2-ен-1-ол (8) получали аналогично из 2-(проп-1-ен-1-ил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]оксирана **3**. Выход 68.6%, бесцветное масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 950, 1170, 1330, 1420, 1615 (C=C), 3031 (C=C), 3381 (O–H). Спектр ЯМР ¹H (ДМСO- d_6), δ , м. д.: 1.71 д. д (3H, CH₃, ³J_{HH} 6.8, ⁴J_{HH} 1.6 Гц), 1.98 уш. с (1H, OH), 3.41 д (1H, HCO, ⁴J_{HH} 2.0 Гц), 5.41 д. д. к (1H, CH₃CH=CH, ³J_{HH} 15.6, ³J_{HH} 8.0, ⁴J_{HH} 1.6 Гц), 5.93 д. д (1H, H³-фуран, ³J_{HH} 3.2, ⁴J_{HH} 1.0 Гц), 6.08–6.22 м (1H, CH₃CH=CH), 6.25 д. д (1H, H⁴-фуран, ³J_{HH} 3.2, ⁴J_{HH} 1.8 Гц), 7.25 д. д (1H, H⁵-фуран, ³J_{HH} 1.8, ⁴J_{HH} 1.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСO- d_6), δ_C , м. д.: 17.77 (CH₃), 73.22 (COH), 110.14 (C⁴-фуран), 118.25 (=CH), 119.17 (C³-фуран), 134.47 (=CH), 140.54 (C⁵-фуран), 142.11 (C²-фуран). Найдено, %: C 69.51; H 7.38. C₈H₁₀O₂. Вычислено, %: C 69.54; H 7.30.

1-(Фуран-2-ил)-2-фенилпроп-2-ен-1-ол (9) получали аналогично из 2-[проп-2-ин-1-ил)окси]-3-(2-фенилпроп-1-ен-2-ил)оксирана **4**. Выход 65.6%, бесцветное масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 703, 756, 845, 985, 1110 (C–O–C), 1253, 1330, 1349, 1420, 1490, 1600, 1625 (Ph), 1640 (Ph), 3010, 3030, 3065, 3080, 3085 (Ph), 3389 (O–H). Спектр ЯМР ¹H (ДМСO- d_6), δ , м. д.: 2.02 уш. с (1H, OH), 3.45 д (1H, HCO, ⁴J_{HH} 2.0 Гц), 5.76 д (1H, PhC=CH₂,

²J_{HH} 1.8 Гц), 5.94 д. д (1H, H³-фуран, ³J_{HH} 3.2, ⁴J_{HH} 1.0 Гц), 6.07 д (1H, PhC=CH₂, ²J_{HH} 1.8 Гц), 6.26 д. д (1H, H⁴-фуран, ³J_{HH} 3.2, ⁴J_{HH} 1.8 Гц), 7.25 д. д (1H, H⁵-фуран, ⁴J_{HH} 1.8, ⁵J_{HH} 1.0 Гц), 7.31–7.47 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСO- d_6), δ_C , м. д.: 97.24 (=CH₂), 104.24 (C⁴-фуран), 110.33 (C³-фуран), 118.72 (=C), 120.28 (2C, Ph), 126.30 (Ph), 128.43 (2C, Ph), 134.43 (=C), 140.47 (C⁵-фуран), 146.32 (Ph), 146.91 (C²-фуран). Найдено, %: C 78.11; H 6.12. C₁₃H₁₂O₂. Вычислено, %: C 77.98; H 6.04.

1-(Фуран-2-ил)-2-метиленгексан-1-ол (10) получали аналогично из 2-(гепт-2-ен-3-ил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]оксирана **5**. Выход 69.3%, бесцветное масло. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1110 (C–O–C), 1250, 1330, 1420, 2983, 3391 (O–H). Спектр ЯМР ¹H (ДМСO- d_6), δ , м. д.: 0.91 т (3H, CH₃, ³J_{HH} 7.2 Гц), 1.27–1.57 м (4H, CH₂), 1.87–2.01 м (2H, CH₂C=C), 2.18 уш. с (1H, OH), 3.44 д (1H, HCO, ³J_{HH} 2.0 Гц), 5.74 д (1H, PhC=CH₂, ²J_{HH} 1.8 Гц), 5.92 д. д (1H, H³-фуран, ³J_{HH} 3.2, ⁴J_{HH} 1.0 Гц), 6.08 д (1H, PhC=CH₂, ²J 1.8 Гц), 6.26 д. д (1H, H⁴-фуран, ³J_{HH} 3.2, ⁴J_{HH} 1.8 Гц), 7.24 д. д (1H, H⁵-фуран, ⁴J_{HH} 1.8, ⁵J_{HH} 1.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСO- d_6), δ_C , м. д.: 13.85 (CH₃), 22.23 (CH₂), 22.49 (CH₂), 29.59 (CH₂), 71.40 (COH), 97.74 (=CH₂), 103.23 (C⁴-фуран), 110.44 (C³-фуран), 118.74 (C=), 140.43 (C⁵-фуран), 146.51 (C²-фуран). Найдено, %: C 73.22; H 8.91. C₁₁H₁₆O₂. Вычислено, %: C 73.30; H 8.95.

ИК спектры соединений в тонком слое сняты на приборе Spesord 75 IR. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на приборе Bruker SF-300 [300.13 (¹H), 75 (¹³C) МГц], внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ выполнен на приборе EURO EA 3000. Контроль за протеканием реакций проведен на хроматографе Хромос 1000 [колонка 1 м × 3 мм, неподвижная фаза SE-30 (5%) на хроматоне N-AW-DMCS (0.16–0.20 мм), рабочая температура 50–300°C, детектор пламенно-ионизационный, газ-носитель – гелий. Хроматографическое разделение соединений проведено на колонках с силикагелем MN Kieselgel 60 (0.063–0.2 мкм).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Талыбов Гюльяхмед Мирахмед оглы, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6251-2974>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flynn B. L., Hamel E., Katherine M.J. // J. Med. Chem. 2002. Vol. 45. P. 2670. doi 10.1021/jm020077t
2. Rahmathullah S.M., Hall J.E., Bender B.C., McCurdy D.R., Tidwell R.R., Boykin D.W. // J. Med. Chem. 1999. Vol. 42. P. 3994. doi 10.1021/jm990237+
3. Pour M., Spulak M., Buchta V., Kubanova P., Voprsalova M., Wsol V., Fa'kova H., Koudelka P., Pourova H., Schiller R. // J. Med. Chem. 2001. Vol. 44. P. 2701. doi 10.1021/jm010155x
4. Певзнер Л.М. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 10. С. 1626. doi 10.1134/S0044460X18100074; Pevzner L.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 88. N 10/ P. 2072. doi 10.1134/S1070363218100079
5. Blanc A., Tenbrink K., Weibel J.-M., Pale P. // J. Org. Chem. 2009. Vol. 74. N 15. P. 5342. doi 10.1021/jo900483m
6. Dai L.Z., Qi M.J., Shi Y.L., Liu X.G., Shi M. // Org. Lett. 2007. Vol. 9. N 16. P. 3191. doi 10.1021/ol0713640
7. Hashmi A.S.K., Sinha P. // Adv. Synth. Catal. 2004. Vol. 346. P. 432. doi 10.1002/adsc.200303201
8. Kang J.Y., Connell B.T. // J. Org. Chem. 2011. Vol. 76. P. 2379. doi 10.1021/jo2001353
9. McDonald F.E., Schultz C.C. // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. P. 9363. doi 10.1021/ja00099a077
10. Banerjee B., Roy S.C. // Eur. J. Org. Chem. 2006. Vol. 2. P. 489. doi 10.1002/ejoc.200500483
11. Mandal S.K., Roy S.C. // Tetrahedron. 2007. Vol. 63. P. 11341. doi 10.1016/j.tet.2007.08.072
12. Талыбов Г.М., Джафарова Н.В., Байрамова С.Т. // ЖОрХ. 2015. Т. 51. № 7. С. 1045; Talybov G.M., Dzhafarova N.V., Bairamova S.T. // Russ. J. Org. Chem. 2015. Vol. 51. N 7. P. 1028. doi10.1134/S1070428015070234
13. Талыбов Г.М. // ЖОрХ. 2017. Т. 53. № 11. С. 1704; Talybov G.M. // Russ. J. Org. Chem. 2017. Vol. 53. N 11. P. 1742. doi 10.1134/S1070428017110239
14. Katritzky A.R., Ramsden C.A., Joule J.A., Zhdankin V.V. Handbook of Heterocyclic Chemistry. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2010, P. 981.

Isomerization of Propargyl Ethers of 2-Hydroxyoxiranes to Furan Derivatives on Silver Catalysts

G. M. Talybov*

Azerbaijan Technical University, Baku, AZ 1073 Azerbaijan

*e-mail: gtalibov61@gmail.com

Received March 25, 2021; revised April 6, 2021; accepted April 15, 2021

It was shown that propargyl ethers of 2-hydroxyoxiranes in the presence of a silver salt of a molybdenum heteropoly acid as a catalyst leads to the formation of furan derivatives with a yield of up to 62.3% and high regioselectivity.

Keywords: 2-hydroxyoxiranes propargyl ethers, molybdenum heteropoly acid silver salt, regioselectivity