



سنتز فوران‌های دارای گروه‌های عاملی به وسیله واکنش سه جزیی میان دی‌کلروکاربن، استرهای استیلنی و آلدئیدهای آروماتیک

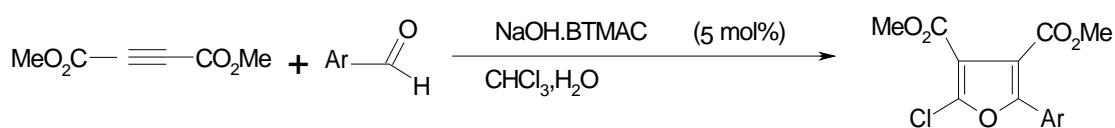
نوید رستمی

ایران، میانه، دانشگاه آزاد اسلامی

چکیده

اسکلت فوران در بسیاری از ترکیبات طبیعی مانند آلكالوئیدها وجود دارد. این هتروسیکل‌ها همچنین در ترکیبات تجاری شامل داروها، عطرها و رنگ‌ها وجود دارند [82-84]. بنابراین استراتژی‌های زیادی برای تهیه فوران‌ها توسعه یافته است [85]. افزایش دی‌متوکسی کاربن به دی-متیل استیلن دی‌کربوکسیلات منجر به تولید حد واسط دویونی می‌شود که بوسیله الکتروفیل‌ها مانند (آلدئیدهای آروماتیک) بدام انداخته شده دی‌هیدروفوران‌ها را تولید می‌کند [86]. در اینجا ما امیدواریم یک راه مؤثر برای تولید فوران‌های چند استخلافی با بکاربردن دی‌کلروکاربن که در شرایط انتقال فاز تولید شده است (کلروفرم، ۵۰٪ سود، بنزیل تری‌متیل آمونیوم کلراید)، استرهای استیلنی و آلدئیدهای آروماتیک را گزارش کنیم. واکنش میان دی‌کلروکاربن، دی‌متیل استیلن دی‌کربوکسیلات و پاراکلروبنزآلدئید در دمای اتاق و شرایط انتقال فاز منجر به تولید دی‌متیل-۲-کلر-۵-(۴-کلروفنیل) فوران-۳،۴-دی‌کربوکسیلات ۳a با راندمان ۷۵ درصد می‌شود. (شکل ۱)

کلید واژه: دی‌متیل-۲-کلر-۵-(۴-کلروفنیل) فوران-۳،۴-دی‌کربوکسیلات، بنزیل تری‌متیل آمونیوم کلراید



1	2	3	R	Ar	Yield%
a	CH ₃	a	CH ₃	p-Cl-C ₆ H ₄	75%
b	CH ₂ CH ₃	b	CH ₃	p-Br-C ₆ H ₄	68%
		c	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	75%
		d	CH ₂ CH ₃	p-Cl-C ₆ H ₄	83%
		e	CH ₂ CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	81%

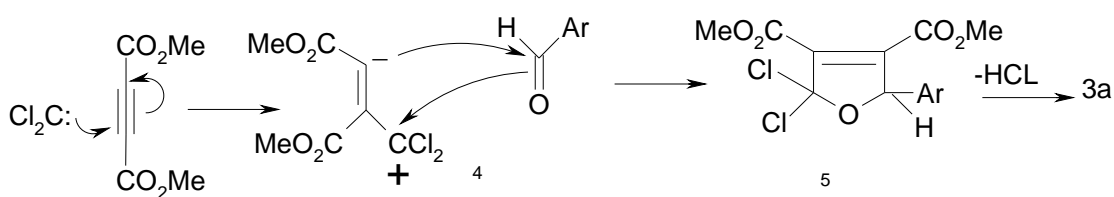
شکل ۱

مقدمه

ترکیب ۳a نمایان می شود. مکانیسم پیشنهاد شده برای تولید ترکیب ۳a در شکل ۲-۴ نشان داده شده است. اضافه شدن دی کلروکاربن به دی متیل استیلن دی کربوکسیلات منجر به تولید حد واسط دو یونی (۴) می شود که توسط آلدئیدها به دام انداخته می شود و تولید دی هیدروفوران (۵) را می کند. دی هیدروفوران (۵) کلرید هیدروژن را از دست می دهد و تولید ترکیب ۳a را می کند.

ساختارهای ترکیب های ۳a-e بوسیله طیف های ¹H NMR, IR و ¹³C NMR تشخیص داده می شود. برای مثال طیف ¹H NMR ترکیب ۳a دو پیک یکتایی را در (۳/۹۱، ۳/۶۲ δ) مربوط به پروتون های متیل و ۲ پیک چندتایی را در (۷/۶۲، ۷/۳۴ δ) برای پروتون های آروماتیک را نشان می دهد.

طیف ¹³C NMR ترکیب ۳a ۱۲ رزونانس مجزا در توافق با ساختار پیشنهاد شده نشان می دهد. باندهای جذبی برای گروه های استری در ۱۷۵۲ و ۱۷۲۵ در طیف IR



شکل ۲

بطور خلاصه، واکنش استرهای استیلنی و دی کلروکاربن در حضور آلدئیدهای آروماتیک یک راه مؤثر و ساده برای سنتز فوران های دارای گروه های عاملی را فراهم می کند. شرایط آزمایشگاهی ساده و در دسترس و ارزان بودن واکنشگرها، تبدیل سریع و بازده بالا از مزیت های این روش می باشند.

۲. بخش تجربی

طیف MASS توسط طیف سنج جرمی ۸۴۳۰ FINNIGANH-MAT با پتانسیل یونی ۷۰ الکترون ولت ثبت شده است. طیف IR توسط طیف سنج Shimadzu IR-۴۷۰ ثبت شده است و طیف ¹H NMR و ¹³C NMR توسط طیف سنج DRX-۳۰۰ AVANCE BRUKER به ترتیب در ۳۰۰ و ۷۵ مگاهرتز ثبت شده است.

طیف ¹H NMR و ¹³C در محلول CDCl₃ با بکاربردن TMS بعنوان استاندارد داخلی بدست می آیند. ستون

دقیقه ۵ میلی لیتر محلول ۵۰ درصد سود در آب به آن اضافه می شود. مخلوط واکنش بمدت ۲ ساعت همزده می شود. ۵۰ میلی لیتر محلول اشباع شده آمونیوم کلراید اضافه شده و مخلوط با کلروفورم (۲×۲۰ ml) استخراج می گردد. فاز آلی توسط آب (۲×۳۰ ml) شستشو داده شده و با سولفات سدیم خشک می گردد و تبخیر می شود. جزء باقی مانده با استفاده از ستون کروماتوگرافی با سیلیکاژل ۶۰ (mesh ۴۰۰-۲۳۰، ۶۰)، و مخلوط هگزان اتیل استات (۱۰:۱) خالص سازی می شود. حلال تبخیر می گردد و محصول بدست می آید.

کروماتوگرافی با سیلیکاژل مرکب ۶۰، (mesh = ۲۳۰-۴۰۰) انجام شده است. مواد شیمیایی

استفاده شده در این کار از شرکت Fluka تهیه شده است و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شده است.

۳. شرح روش

تهیه دی متیل ۲-کلرو-۵- (۴ کلروفنیل) فوران-۳، ۴-دی-کربوکسیلات (3a):

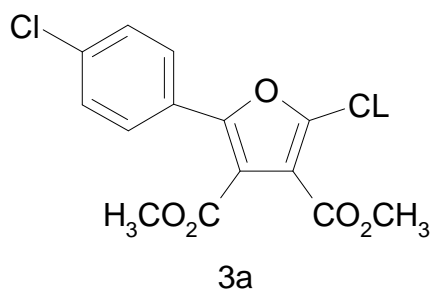
محلول حاوی ۰/۲۸ g دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (۲ mmol) و ۰/۰۲ g بنزیل تری متیل آمونیوم کلراید (۰/۱ mol) و ۴۰/۲۸ g کلرو بنز آلدهید در ۲۰ میلی لیتر کلروفورم توسط همزن مغناطیسی چرخانده می شود و بعد از ۲

۴. اطلاعات طیفی

به اطلاعات طیفی مشتقات 3a-e صورت زیر است:

اطلاعات طیفی مربوط به دی متیل ۲-کلرو-۵- (۴-کلرو

کلروفنیل) فوران-۳، ۴-دی کربوکسیلات



: (3a)

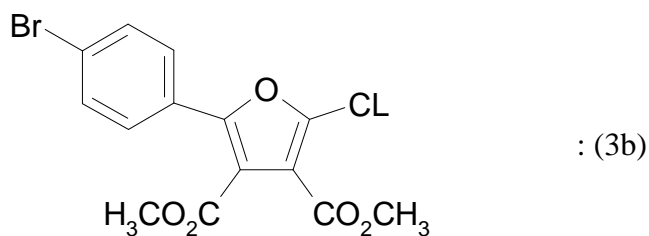
(75.5 MHz, CDCl₃): 51.9 and 53.2 (2 OCH₃), 99.9, 117.8, 144.1, 156.2 (4 C, Furan moiety), 128.1, 129.0, 129.8, 136.3 (C₆H₄ carbons), 162.3 and 164.9 (2 CO₂ ester).

(3a): IR (neat) (ν_{max} / cm^{-1}): 1725 and 1724 (2 C=O ester).

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ 3.62 (3 H, s, OCH₃), 3.91 (3 H, s, OCH₃), 7.34-7.62 (4H, C₆H₄). ¹³C NMR

اطلاعات طیفی مربوط به دی متیل ۲-کلرو-۵- (۴-کلرو

برموفنیل) فوران-۳، ۴-دی کربوکسیلات



3b

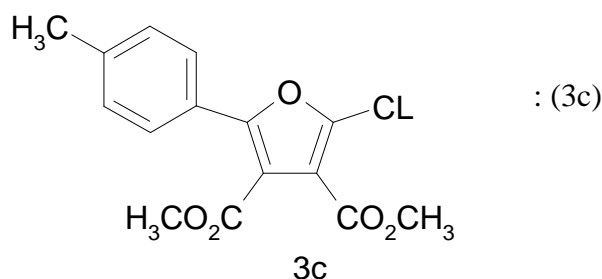
(75.5 MHz, CDCl₃): 51.9 and 53.2 (2 OCH₃), 99.9, 117.8, 144.2, 156.2 (4 C,

(3b): IR (neat) ($\nu_{\max} / \text{cm}^{-1}$): 1741 and 1722 (2 C=O ester).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.62 (3 H, s, OCH₃), 3.92 (3 H, s, OCH₃), 7.52-7.60 (4 H, C₆H₄). ¹³C NMR

Furan moiety), 128.5, 130.0, 130.8, 132.1 (C₆H₄ carbons), 162.3 and 164.9 (2 CO, ester). MS, m/z (%): 374 (M⁺, 10).

اطلاعات طیفی مربوط به دی اتیل ۲-کلرو-۵-(۴-متیل فنیل) فوران-۳،۴-دی کربوکسیلات



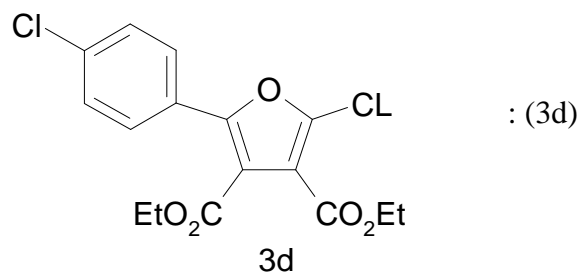
3c

CDCl₃): 20.42 (CH₃), 50.8, and 52.1, (2 OCH₃), 98.5, 117.7, 144.1, 157.6 (4 C, Furan moiety), 127.4, 128.1, 128.3, 139.6 (C₆H₄ carbons), 161.9 and 164.4

(3c): IR (neat) ($\nu_{\max} / \text{cm}^{-1}$): 1751 and 1724 (2 C=O ester).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 2.39 (3 H, s, CH₃), 3.62 (3 H, s, OCH₃), 3.96 (3 H, s, OCH₃), 7.22-7.56 (4 H, C₆H₄). ¹³C NMR (75.5 MHz,

اطلاعات طیفی مربوط به دی اتیل ۲-کلرو-۵-(۴-متیل فنیل) فوران-۳،۴-دی کربوکسیلات

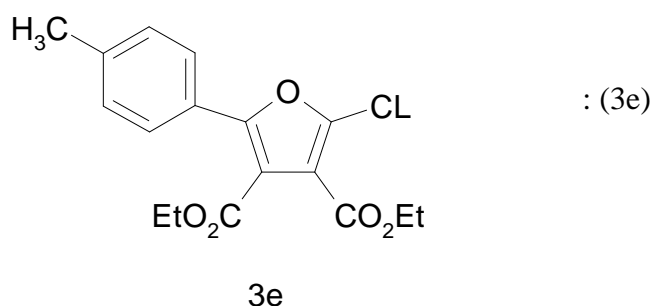


¹³C NMR (125.8 MHz, CDCl₃): 13.8 and 14.1 (2 CH₃), 60.9, and 62.6 (2 CH₂), 100.1, 117.7, 144.2, 156.3 (4 C, Furan moiety), 128.2, 129.0, 129.9, 136.3 (C₆H₄ carbons), 161.9 and 164.5 (2 CO, ester). MS, m/z (%): 357 (M⁺, 10).

(3d): IR (neat) ($\nu_{\max} / \text{cm}^{-1}$): 1744 and 1715 (2 C=O ester).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.24 (3 H, t, 3J_{HH} = 7 Hz, CH₃), 1.38 (3 H, t, 3J_{HH} = 7 Hz, CH₃), 4.09 (2 H, q, 3J_{HH} = 7 Hz, CH₂) 4.41 (2 H, q, 3J_{HH} = 7 Hz, CH₂). 7.40-7.64 (4 H, C₆H₄).

اطلاعات طیفی مربوط به دی متیل ۲-کلرو-۵-متیل-۴-متیل
فنیل (فوران-۳،۴-دی کربوکسیلات



156.7 (4 C, Furan moiety), 126.9, 128.5, 129.3, 140.6 (C₆H₄ carbons), 162.1 and 164.7 (2 CO, ester). MS, m/z (%): 337 (M⁺, 22).

(3e): IR (neat) ($\nu_{\max} / \text{cm}^{-1}$): 1745 and 1732 (2 C=O ester).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.20 (3 H, t, 3J_{HH} = 7 Hz, CH₃), 1.40 (3 H, t, 3J_{HH} = 7 Hz, CH₃), 2.38 (3 H, s, CH₃), 4.11 (2 H, q, 3J_{HH} = 7 Hz, CH₂) 4.38 (2 H, q, 3J_{HH} = 7 Hz, CH₂). 7.22-7.58 (4 H, C₆H₄). ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ 13.8 and 14.1 (2 CH₃ of ethyl groups), 21.5 (CH₃), 60.8, and 62.5, (2 CH₂), 99.7, 117.7, 145.3,

- [1]. H. M. Frey , J. Chem. Soc. , Chem.Commun. , 1024 (1972).
- [2]. W. L. Hase, R. J. Phillips, and J. W. Simons, chem. , phys. Lett, 12, 161 (1971).
- [3]. M. J. S. Dewar, R. C. Haddon , and P. K. Weiner, J. Am. Chem. Soc., 96, 253 (1974).
- [4]. M. Neeman and W. S. Johnson, org. Synth. V, 245 (1975).
- [5]. F. Arndt , Org. Synth. II, 165 (1943).
- [6]. Th. J. deBoer and H. J. Bacher, Org. synth. IV, 250 (1963).
- [7]. J. A. Moore and D. E. Reed, Org. Synth. V, 351 (1973).
- [8]. W. M. Jones, D. L. Muck, and T. k. Tandy, Jr., J. Am. Chem. Soc. 88, 3798 (1966); R. A. Moss, J. Org. Chem. 31 , 1082 (1966).
- [9]. L. I. Smith and K. L. Howard, Org. Synth., III, 351 (1955).
- [10]. M. Regitz and G. Heck, chem. Ber. 97, 1482 (1964); M. Regitz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 733 (1967).
- [11]. M. Rosenberger, P. Yates, J. B. Hendrickson, and W. Wolf, Tetrahedron Lett . 2285, (1964); K. B. Wiberg, B. L. Furtek, and L. K. Olli, J. Am. Chem. Soc. 101, 7675 (1979).
- [12]. R. L. Danheiser, R. F. Miller, R. G. Brisbois, and S. Z. Park, J. Org. chem. 55, 1959 (1990).
- [13]. T. Sasaki, S. Eguchi, and Y. Hira Ko , J. Org. Chem. 42, 2981 (1977).
- [14]. J. H. Bayless, L. Friedman, F. B. Cook, and H. Schechter, J. Am. Chem. Soc, 90, 531 (1968).