АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 547.885+544.25

В. С. БЕЗБОРОДОВ, Н. Н. КОВГАНКО, В. И. ЛАПАНИК

СИНТЕЗ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ 3,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ФУРОКСАНОВ[1]

НИИ прикладных физических проблем им. А. И. Севченко Белгосуниверситета

(Поступила в редакцию 08.04.2003)

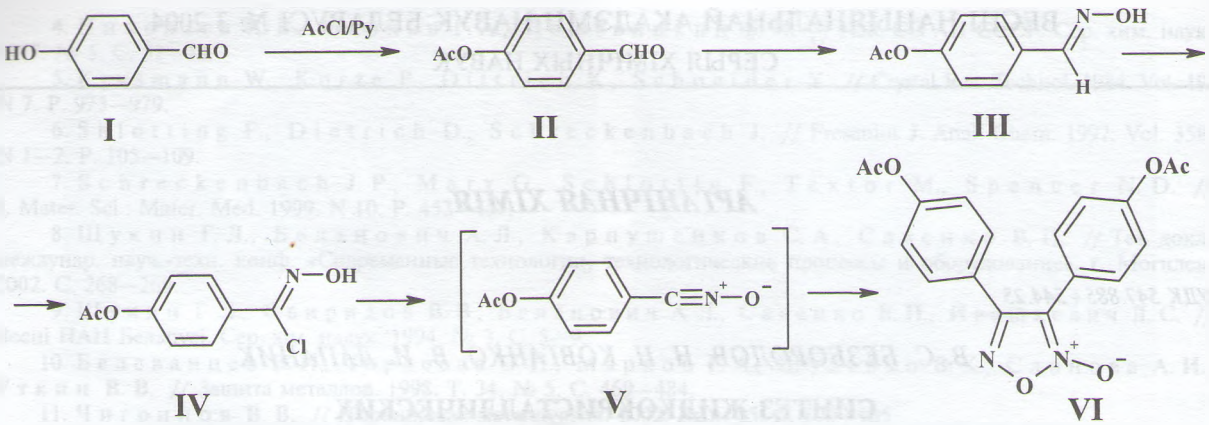
Ранее были описаны свойства разнообразных мезоморфных 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов [2—4], представляющих интерес для использования в электрооптических устройствах отображения информации на жидких кристаллах. 2-Изоксазолины получали реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксидов к алкенам. В развитие данных исследований, учитывая практическую значимость жидкокристаллических пятичленных гетероциклических соединений, нами были синтезированы 3,4-дизамещенные фуроксаны и изучены их мезоморфные свойства. Синтез 3,4-дизамещенных фуроксанов (**IXa-f**) осуществляли в соответствии с приведенной ниже схемой. Ацилированием 4-гидроксибензальдегида (**I**) и затем реакцией 4-ацетоксибензальдегида (**II**) с гидрохлоридом гидроксиламина синтезировали оксим (**III**). Генерированием нитрилоксида (**V**) (через хлорангидрид гидроксамовой кислоты (**IV**)) и его последующей димеризацией, как было показано ранее [5], получали фуроксан (**VI**). Гидролиз соединения (**VI**) до дифенола (**VII**) осуществляли в водном метаноле в присутствии гидроксида калия, а этерификацию кислот (**VIIIa-f**) дифенолом (**VII**) проводили в метиленхлориде в присутствии *N, N'*-дициклогексилкарбодиимида. При этом выход сложных эфиров (**IXa-f**), за исключением (**IXd**), составил 58—63%.

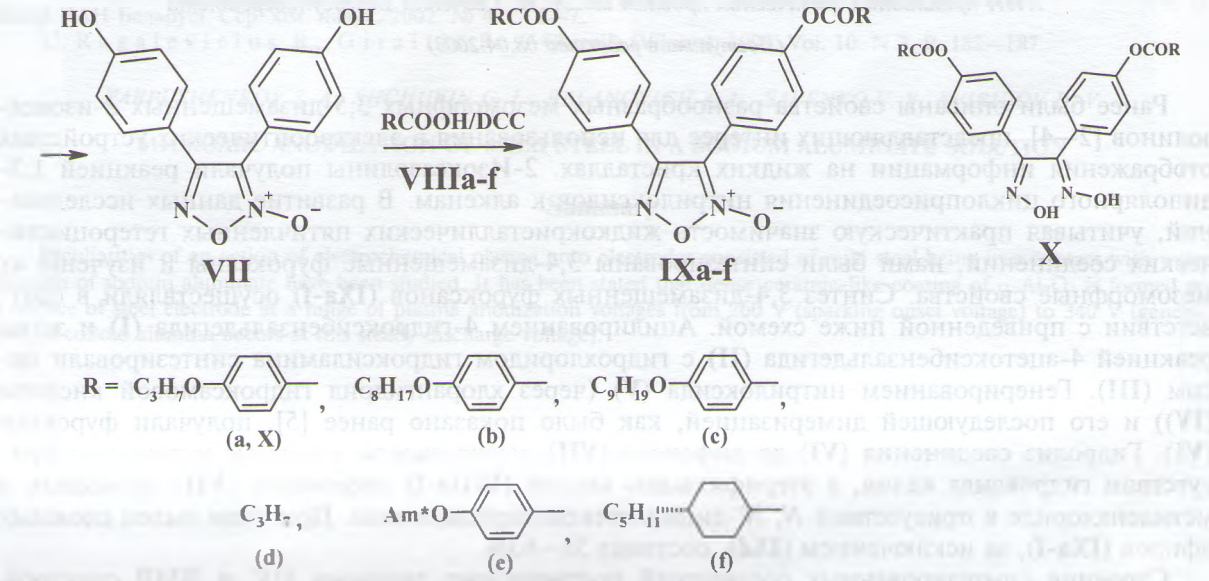
Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР спектров. Так, в спектре ^{1}H ЯМР диацетата (**VI**) присутствуют два синглета ацетоксигрупп, а в области слабого поля — сигналы ароматических протонов в виде четырех дублетов. Такой вид сигналов обусловлен несимметричным строением фуроксанового кольца, в результате чего сигналы протонов одного бензольного кольца, находящегося ближе к внециклической связи *N-O*, судя по литературным данным [5], должны быть смещены в сторону сильного поля. В спектре ПМР дифенола (**VII**) сигналы фенольных протонов четко различаются: они имеют вид уширенных синглетов с δ 9.08 и 9.27 м. д. В ИК спектрах синтезированных соединений (**IXa-f**) имеются характеристические полосы колебаний карбонильной группы сложноэфирной группировки в области 1725—1750 см$^{-1}$. В спектре ^{13}C ЯМР соединения (**IX c**) среди прочих присутствуют сигналы: с δ 114.8 и 155.1 м. д. Такие химические сдвиги характерны для сигналов атомов углерода С-3 и С-4 фуроксанового кольца [5].

Следует отметить, что при димеризации нитрилоксидов кроме фуроксанов принципиально возможно образование также 1,4,2,5-диоксадиазинов и 1,2,4-оксадиазол-4(*N*)-оксидов [5]. Чтобы полностью исключить эти варианты, нами, кроме спектроскопического, получено также чисто химическое доказательство строения синтезированных соединений (**VI-IX**) как фуроксанов. Так, при гидрогенолизе соединения (**IXa**) над 10%-ным палладием на угле нами синтезирован диоксим (**X**). Именно образование диоксимов при гидрировании является одной из типичных реакций фуроксанов [5]. В ИК спектре диоксима (**X**) характерные полосы колебаний Н—О-связей в области 3185—3500 см$^{-1}$ свидетельствуют о его строении.

Исследования жидкокристаллических свойств полученных соединений (**IXa-f**) показали, что производные фуроксана, в отличие от других жидкокристаллических пятичленных гетеро-

[1] Предварительное сообщение см. [1].





циклических соединений, образуют нематическую мезофазу в широком температурном интервале (см. экспериментальную часть). Данное поведение, по-видимому, обусловлено присутствием в молекуле сильнополярной *N*-оксидной группировки, способствующей ассоциации и хорошей ориентационной упорядоченности молекул друг относительно друга, несмотря на их искаженную стержнеобразную форму [6].

Экспериментальная часть. Температуры плавления и фазовых переходов определены на нагревательном столике, соединенном с поляризационным микроскопом. ИК спектры получены в растворе на спектрофотометре Specord 75 IR, УФ спектры — в растворе на приборе Specord M40. Спектры ЯМР растворов записаны на спектрометрах Tesla BS-567A (80 МГц), Tesla BS-567 (100 МГц) и Bruker Avance 400 (400 МГц), внутренний стандарт ГМДСО.

4-Ацетоксибензальдегид (II) получен ацилированием 4-гидроксибензальдегида.

Оксим 4-ацетоксибензальдегида (III) синтезирован по методике [7]. Выход 56.3%. Т. пл. 96—97 °С (толуол). ИК спектр ($CHCl_3$, см$^{-1}$): 3575, 3500—3120 (O—H), 3025 (C-H$_{аром.}$), 1750 (C = O), 1600, 1500 (C = C$_{аром.}$). УФ спектр (λ_{max}, нм): 258 (ε 2200, CH_3OH).

3,4-Бис[4-ацетоксифенил]фуроксан (VI). К раствору 5.0 г оксима 4-ацетоксибензальдегида в 80 мл хлороформа добавили 3 капли пиридина и затем порциями в течение 1.5 ч при 15 °С 4.1 г *N*-хлорсукцинимида. После окончания прибавления смесь перемешивали 1 ч, затем охладили до – 5 °С и при этой температуре по каплям в течение 3.5 ч добавили раствор 4.3 мл триэтиламина в 70 мл хлороформа. Реакционную смесь перемешивали дополнительно в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего обработали разбавленной соляной кислотой (1:5). Органический слой промыли дважды насыщенным раствором хлорида натрия, сушили сульфатом натрия. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток кристал-

лизовали из 2-пропанола. Полученный продукт коричневого цвета для очистки кипятили с углем в растворе 2-пропанола, после чего уголь отделили, а растворитель отогнали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на колонке с оксидом алюминия, элюируя смесью метиленхлорид-петролейный эфир (3:1). После перекристаллизации из смеси этанол-метилэтилкетон получили 0.92 г продукта. Выход 9.5%. Т. пл. 155—157 °С (этанол-метилэтилкетон). ИК спектр ($CHCl_3$, $см^{-1}$): 3030 (С-$H_{аром.}$), 1755, 1165 (OAc), 1605, 1500 (С = $C_{аром.}$). УФ спектр (λ_{max}, нм): 252 (ε 4900, CH_3OH). Спектр ^1H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м. д.): 2.33 (3Н, с, AcO), 2.34 (3Н, с, AcO), 7.25 (2Н, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 7.30 (2Н, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 8.19 (2Н, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 8.23 (2Н, д, J 8.8 Гц, аром. протоны).

3,4-Бис[4-гидроксифенил]фуроксан (VII). Раствор 0.38 г диацетата **VI** и 0.15 г гидроксида калия кипятили с обратным холодильником в 12 мл 80%-го водного метанола в течение 40 мин. После охлаждения до комнатной температуры добавили 5 мл разбавленной соляной кислоты (1:5) и охладили до – 20 °С. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и сушили на воздухе. Получили 0.26 г дифенола **VII**. Выход 89.7%. Т. пл. 275—280 °С (разл.). ИК спектр (ТГФ, $см^{-1}$): 3565—3000 (О-Н), 1605, 1500 (С = $C_{аром.}$). УФ спектр (λ_{max}, нм): 276 (ε 6100, CH_3OH). Спектр ^1H ЯМР ($(CD_3)_2CO$, δ, м. д.): 7.00 (2Н, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 7.10 (2Н, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 7.99 (2Н, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 8.07 (2Н, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 9.08 (1Н, с, ОН), 9.27 (1Н, с, ОН).

3,4-Бис[4-(4-пропоксифенилкарбонилокси)фенил]фуроксан (IXa). К смеси 0.10 г дифенола **VII** и 0.147 г 4-пропилоксибензойной кислоты **(VIIIa)** в 15 мл метиленхлорида добавили 0.175 г *N, N*-дициклогексилкарбодиимида и 4—*N, N*-диметиламинопиридин в каталитических количествах. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч. Осадок отфильтровали через слой оксида алюминия и промыли дополнительно метиленхлоридом. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток перекристаллизовали из смеси 2-пропанола с метилэтилкетоном. Получили 0.128 г сложного эфира **IXa**. Выход 58.2%. Температуры фазовых переходов, °С: *Cr* 187.4 *N* 309 *I*. ИК спектр ($CHCl_3$, $см^{-1}$): 3030, 3010 (С-$H_{аром.}$), 2970, 2940, 2880 (С-$H_{алкил.}$), 1730, 1250, 1065 (COOAr), 1600, 1505 (С = $C_{аром.}$), 1160 (С-О). УФ спектр (λ_{max}, нм): 268 (C_6H_{14}). Спектр ^1H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м. д.): 1.07 (6Н, т, J 7.0 Гц, CH_3-группы), 1.85 (4Н, секстет, CH_2), 4.02 (4Н, т, J 7.0 Гц, OCH_2), 6.98 (4Н, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 7.37 (2Н, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 7.43 (2Н, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 8.15 (4Н, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 8.24 (2Н, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 8.29 (2Н, д, J 8.7 Гц, аром. протоны).

Аналогичным образом получены следующие соединения.

3,4-Бис[4-(4-октилоксифенилкарбонилокси)фенил]фуроксан (IXb). Выход 61.7%. Температуры фазовых переходов, °С: *Cr* 107 *N* 262 *I*. ИК спектр ($CHCl_3$, $см^{-1}$): 3000 (С-$H_{аром.}$), 2920, 2850 (С-$H_{алкил.}$), 1725, 1250, 1060 (COOAr), 1600, 1500 (С = $C_{аром.}$). УФ спектр (λ_{max}, нм): 269 (ε 2500, C_6H_{14}). Спектр ^1H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м. д.): 0.88 (6Н, т, J 6.3 Гц, CH_3-группы), 1.21—1.41 (16Н, м, CH_2-группы), 1.43—1.53 (4Н, м, CH_2-группы), 1.77—1.87 (4Н, м, CH_2-группы), 4.04 (4Н, т, J 6.3 Гц, OCH_2), 6.97 (4Н, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 7.36 (2Н, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 7.41 (2Н, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 8.14 (4Н, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 8.23 (2Н, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 8.28 (2Н, д, J 8.8 Гц, аром. протоны).

3,4-Бис[4-(4-нонилоксифенилкарбонилокси)фенил]фуроксан (IXc). Выход 60.9%. Температуры фазовых переходов, °С: *Cr* 108 *N* 253 *I*. ИК спектр ($CHCl_3$, $см^{-1}$): 3025, 3000 (С-$H_{аром.}$), 2915, 2850 (С-$H_{алкил.}$), 1725, 1245, 1055 (COOAr), 1600, 1500 (С = $C_{аром.}$). УФ спектр (λ_{max}, нм): 261, 266, 268 (CH_3OH). Спектр ^1H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м. д.): 0.88 (6Н, т, J 6.3 Гц, CH_3-группы), 1.21—1.41 (20Н, м, CH_2-группы), 1.43—1.52 (4Н, м, CH_2-группы), 1.77—1.85 (4Н, м, CH_2-группы), 4.04 (4Н, т, J 6.3 Гц, OCH_2), 6.98 (4Н, д, J 8.6 Гц, аром. протоны), 7.36 (2Н, д, J 8.6 Гц, аром. протоны), 7.41 (2Н, д, J 8.6 Гц, аром. протоны), 8.14 (4Н, д, J 8.6 Гц, аром. протоны), 8.23 (2Н, д, J 8.6 Гц, аром. протоны), 8.28 (2Н, д, J 8.6 Гц, аром. протоны). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ, м. д., 100.6 МГц (Bruker Avance 400)): 14.5(CH_3), 23.1, 26.4, 29.5, 29.6, 29.8, 29.9, 32.3(CH_2), 68.8(OCH_2), 114.8(С-3), 121.3, 121.7, 122.1, 122.8, 123.1, 124.8, 129.3, 130.1, 132.8, 139.4, 153.9, 164.9, 165.3, 168.8, 174.9, 175.5 ($C_{аром}$), 155.1(С-4), 164.1(СОО), 164.7(СОО).

3,4-Бис[4-(4-пропилкарбонилокси)фенил]фуроксан (IXd). Выход 31.6%. Температуры фазовых переходов, °С: *Cr* 114 *N* 126 *I*. ИК спектр ($CHCl_3$, $см^{-1}$): 3025 (С-$H_{аром.}$), 2970, 2935, 2870 (С-$H_{алкил.}$), 1750, 1165 (COOAr), 1600, 1500 (С = $C_{аром.}$). УФ спектр (λ_{max}, нм): 253 (ε 5000, C_6H_{14}). Спектр ^1H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м. д.): 1.10 (6Н, т, J 7.5 Гц, CH_3), 1.81 (4Н, секстет, CH_2), 2.58 (2Н, т, J 7.5 Гц, $COCH_2$), 2.59 (2Н, т, J 7.5 Гц, $COCH_2$), 7.24 (2Н, д, J 8.7 Гц, аром. про-

тоны), 7.29 (2H, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 8.19 (4H, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 8.23 (2H, д, J 8.7 Гц, аром. протоны).

3,4-Бис[4-(4-(*S*)-2-метилбутилоксифенилкарбонилокси)фенил]фуроксан (IXe). Выход 63.3%. Температуры фазовых переходов, °C: *Cr* 161 *N** 269 *I*. ИК спектр ($CHCl_3$, $см^{-1}$): 3005, 3000 ($C-H_{аром.}$), 2945, 2925, 2870 ($C-H_{алкил.}$), 1725, 1250, 1055 (COOAr), 1600, 1500 ($C=C_{аром.}$). УФ спектр (λ_{max}, нм): 269 (C_6H_{14}). Спектр ^1H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м. д.): 0.96 (6H, т, J 7.3 Гц, CH_3-группы), 1.03 (6H, д, J 6.6 Гц, CH_3-группы), 1.23—1.39 (4H, м, CH_2-группы), 1.87—1.97 (2H, м, CH-группы), 3.82 (2H, дд, J_1 2.8 Гц, J_2 6.4 Гц, OCH), 3.91 (2H, дд, J_1 2.4 Гц, J_2 6.4 Гц, OCH), 6.98 (4H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 7.36 (2H, д, J 8.6 Гц, аром. протоны), 7.42 (2H, д, J 8.6 Гц, аром. протоны), 8.14 (4H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 8.23 (2H, д, J 8.6 Гц, аром. протоны), 8.28 (2H, д, J 8.6 Гц, аром. протоны).

3,4-Бис[4-(4-пентилциклогексил)оксифенилкарбонилокси)фенил]фуроксан (IXf). Выход 65.3%. Температуры фазовых переходов, °C: *Cr* 109.8 *SmB* 124.6 *N* 280 *I*. ИК спектр ($CHCl_3$, $см^{-1}$): 3025 ($C-H_{аром.}$), 2960, 2935, 2860 ($C-H_{алкил.}$), 1745, 1215, 1120 (COOAr), 1605, 1500 ($C=C_{аром.}$). УФ спектр (λ_{max}, нм): 252 (ε 3000, CH_3OH). Спектр ^1H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м. д.): 0.89 (6H, т, J 6.5 Гц, CH_3-группы), 1.11—1.41 (20H, м, CH_2-группы), 1.45—1.69 (6H, м, CH_2-группы), 1.81—1.95 (4H, м, CH_2-группы), 2.07—2.23 (4H, м, CH- и CH_2-группы), 2.51 (2H, тт, J_1 3.5 Гц, J_2 12.5 Гц, 1-CH(акс., циклогексан)), 7.21 (2H, д, J 9.0 Гц, аром. протоны), 7.26 (2H, д, J 9.0 Гц, аром. протоны), 8.18 (2H, д, J 9.0 Гц, аром. протоны), 8.24 (2H, д, J 9.0 Гц, аром. протоны).

Диоксим 1,2-ди((4-пропоксифенилкарбонилокси)фенил)-1,2-этандиона (X). Раствор 0.047 г фуроксана **IXa** в 20 мл тетрагидрофурана гидрировали в присутствии каталитических количеств 10%-го палладия на угле до окончания поглощения водорода. Катализатор отфильтровали, растворитель удалили при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовали из 2-пропанола. Получили 0.035 г диоксима **X**. Выход 74.5%. Т. пл. 139.5—140 °C (2-пропанол). ИК спектр ($CHCl_3$, $см^{-1}$): 3500, 3440—3140 (O-H), 3065, 3030 ($C-H_{аром.}$), 2966, 2930, 2875, 2855 ($C-H_{алкил.}$), 1725 (COOAr), 1600, 1505 ($C=C_{аром.}$). УФ спектр (λ_{max}, нм): 277 (ε 4600, CH_3OH). Спектр ^1H ЯМР ($CDCl_3$, δ, м. д.): 1.06 (6H, т, J 7.0 Гц, CH_3-группы), 1.84 (4H, секстет, CH_2-группы), 4.01 (4H, т, J 7.0 Гц, OCH_2-группы), 6.97 (2H, д, J 8.5 Гц, аром. протоны), 6.98 (2H, д, J 8.5 Гц, аром. протоны), 7.28 (2H, д, J 8.5 Гц, аром. протоны), 7.35 (2H, д, J 8.5 Гц, аром. протоны), 8.11 (2H, д, J 8.5 Гц, аром. протоны), 8.15 (4H, д, J 8.5 Гц, аром. протоны), 8.44 (2H, д, J 8.5 Гц, аром. протоны).

Литература

1. Bezborodov V. S., Kauhanka N. N., Lapanik V. I. 19th International Liquid Crystals Conference. Conference Summaries. Edinburgh, Scotland. 2002. P. 833.
2. Минько А. А., Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2002. № 3. С 44—50.
3. Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2003. № 1. С. 48—52.
4. Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И. Вестн. БГУ. Сер. 2. 2003. № 2. С. 3—7.
5. Хмельницкий Л. И., Новиков С. С., Годовикова Т. И. Химия фуроксанов: Строение и синтез. 2-е изд., перераб. и доп. М: Наука, 1996.
6. Абдулин А. З., Безбородов В. С., Минько А. А., Рачкевич В. С. Текстурообразование и структурная упорядоченность в жидких кристаллах. Мн.: Университетское, 1987.
7. Holland H. L., Kumaresan S., Tan L., Njar V. C. O. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1992. P. 585—587.

BEZBORODOV V. S., KAUHANKA M. M., LAPANIK V. I.

SYNTHESIS OF LIQUID-CRYSTAL 3,4-DISUBSTITUTED FUROXANES

Summary

Synthesis of new furoxane derivates possessed liquid crystalline properties has been done. This method involved dimerization of nitrile oxide V with following hydrolysis to corresponding diphenol VII. Further esterification with various acids gives desired compounds IXa-f. Temperatures of phase transitions of these substances have been reported.