

**АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ**

УДК 547.885 + 544.25

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

**СИНТЕЗ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
3,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ФУРОКСАНОВ<sup>1</sup>**

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

*(Поступила в редакцию 08.04.2003)*

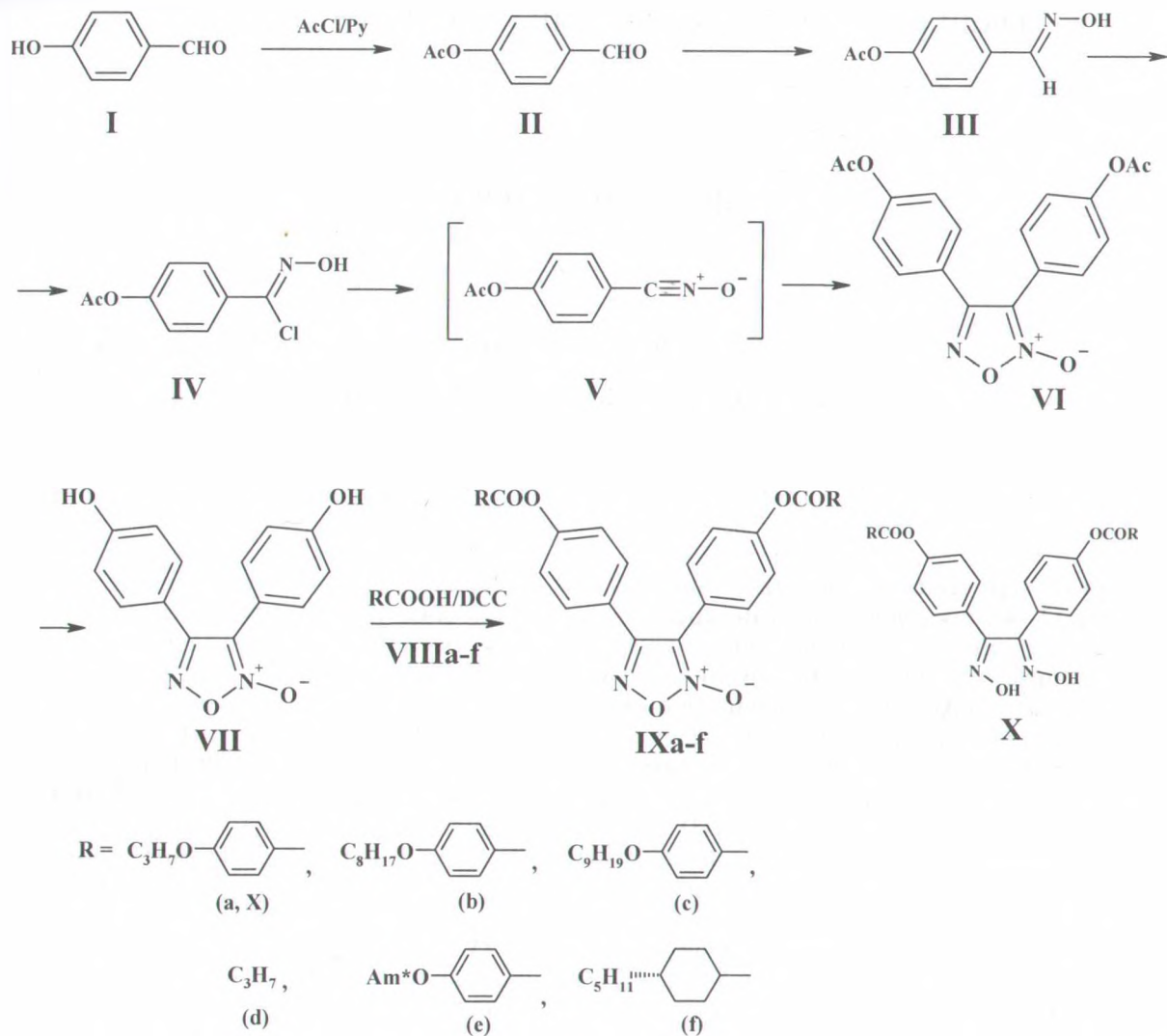
Ранее были описаны свойства разнообразных мезоморфных 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов [2—4], представляющих интерес для использования в электрооптических устройствах отображения информации на жидких кристаллах. 2-Изоксазолины получали реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксидов к алкенам. 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-гидроксibenзальдегида (I) и затем реакцией 4-ацетоксibenзальдегида (II) с гидрохлоридом гидроксилamina 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 метилenхлориде 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 <sup>1</sup>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  $\delta$  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<sup>-1</sup>. В спектре <sup>13</sup>C ЯМР соединения (IX c) среди прочих присутствуют сигналы: с  $\delta$  114.8 и 155.1 м. д. Такие химические сдвиги характерны для сигналов атомов углерода C-3 и C-4 фуроксанового кольца [5].

Следует отметить, что при димеризации нитрилоксидов кроме фуроксанов принципиально возможно образование также 1,4,2,5-диоксадиазининов 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 *N-O*-связей в области 3185—3500 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о его строении.

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

<sup>1</sup> 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 ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3575, 3500–3120 (O–H), 3025 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ), 1750 ( $\text{C=O}$ ), 1600, 1500 ( $\text{C=C}_{\text{аром}}$ ). УФ спектр ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 258 ( $\epsilon$  2200,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

**3,4-Бис[4-ацетоксифенил]фуросан (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*-хлорсукцинимид. 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 метилхлорид-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 ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3030 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ), 1755, 1165 (ОАс), 1605, 1500 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ). УФ спектр ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 252 ( $\epsilon$  4900,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 2.33 (3H, с, АсО), 2.34 (3H, с, АсО), 7.25 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 7.30 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 8.19 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 8.23 (2H, 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,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3565—3000 (О-Н), 1605, 1500 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ). УФ спектр ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 276 ( $\epsilon$  6100,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta$ , м. д.): 7.00 (2H, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 7.10 (2H, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 7.99 (2H, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 8.07 (2H, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 9.08 (1H, с, ОН), 9.27 (1H, с, ОН).

**3,4-Бис[4-(4-пропоксибензилкарбонилокси)фенил]фуроксан (IXa).** К смеси 0.10 г дифенола VII и 0.147 г 4-пропилоксибензойной кислоты (VIIIa) в 15 мл метилхлорида 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 метилхлоридом. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток перекристаллизовали из смеси 2-пропанола с метилэтилкетон. Получили 0.128 г сложного эфира IXa. Выход 58.2%. Температуры фазовых переходов, °С: *Cr* 187.4 *N* 309 *I*. ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3030, 3010 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ), 2970, 2940, 2880 ( $\text{C-H}_{\text{алкил}}$ ), 1730, 1250, 1065 ( $\text{COOAr}$ ), 1600, 1505 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ), 1160 (C-O). УФ спектр ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 268 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.07 (6H, т, J 7.0 Гц,  $\text{CH}_3$ -группы), 1.85 (4H, секстет,  $\text{CH}_2$ ), 4.02 (4H, т, J 7.0 Гц,  $\text{OCH}_2$ ), 6.98 (4H, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 7.37 (2H, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 7.43 (2H, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 8.15 (4H, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 8.24 (2H, д, J 8.7 Гц, аром. протоны), 8.29 (2H, д, J 8.7 Гц, аром. протоны).

Аналогичным образом получены следующие соединения.

**3,4-Бис[4-(4-октилоксибензилкарбонилокси)фенил]фуроксан (IXb).** Выход 61.7%. Температуры фазовых переходов, °С: *Cr* 107 *N* 262 *I*. ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3000 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ), 2920, 2850 ( $\text{C-H}_{\text{алкил}}$ ), 1725, 1250, 1060 ( $\text{COOAr}$ ), 1600, 1500 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ). УФ спектр ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 269 ( $\epsilon$  2500,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 0.88 (6H, т, J 6.3 Гц,  $\text{CH}_3$ -группы), 1.21—1.41 (16H, м,  $\text{CH}_2$ -группы), 1.43—1.53 (4H, м,  $\text{CH}_2$ -группы), 1.77—1.87 (4H, м,  $\text{CH}_2$ -группы), 4.04 (4H, т, J 6.3 Гц,  $\text{OCH}_2$ ), 6.97 (4H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 7.36 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 7.41 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 8.14 (4H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 8.23 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 8.28 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны).

**3,4-Бис[4-(4-нонилоксибензилкарбонилокси)фенил]фуроксан (IXc).** Выход 60.9%. Температуры фазовых переходов, °С: *Cr* 108 *N* 253 *I*. ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3025, 3000 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ), 2915, 2850 ( $\text{C-H}_{\text{алкил}}$ ), 1725, 1245, 1055 ( $\text{COOAr}$ ), 1600, 1500 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ). УФ спектр ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 261, 266, 268 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 0.88 (6H, т, J 6.3 Гц,  $\text{CH}_3$ -группы), 1.21—1.41 (20H, м,  $\text{CH}_2$ -группы), 1.43—1.52 (4H, м,  $\text{CH}_2$ -группы), 1.77—1.85 (4H, м,  $\text{CH}_2$ -группы), 4.04 (4H, т, J 6.3 Гц,  $\text{OCH}_2$ ), 6.98 (4H, д, J 8.6 Гц, аром. протоны), 7.36 (2H, д, J 8.6 Гц, аром. протоны), 7.41 (2H, д, J 8.6 Гц, аром. протоны), 8.14 (4H, д, J 8.6 Гц, аром. протоны), 8.23 (2H, д, J 8.6 Гц, аром. протоны), 8.28 (2H, д, J 8.6 Гц, аром. протоны). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д., 100.6 МГц (Bruker Avance 400)): 14.5( $\text{CH}_3$ ), 23.1, 26.4, 29.5, 29.6, 29.8, 29.9, 32.3( $\text{CH}_2$ ), 68.8( $\text{OCH}_2$ ), 114.8(C-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 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 155.1(C-4), 164.1(COO), 164.7(COO).

**3,4-Бис[4-(4-пропилкарбонилокси)фенил]фуроксан (IXd).** Выход 31.6%. Температуры фазовых переходов, °С: *Cr* 114 *N* 126 *I*. ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3025 ( $\text{C-H}_{\text{аром}}$ ), 2970, 2935, 2870 ( $\text{C-H}_{\text{алкил}}$ ), 1750, 1165 ( $\text{COOAr}$ ), 1600, 1500 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ). УФ спектр ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 253 ( $\epsilon$  5000,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.10 (6H, т, J 7.5 Гц,  $\text{CH}_3$ ), 1.81 (4H, секстет,  $\text{CH}_2$ ), 2.58 (2H, т, J 7.5 Гц,  $\text{COCH}_2$ ), 2.59 (2H, т, J 7.5 Гц,  $\text{COCH}_2$ ), 7.24 (2H, 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<sub>3</sub>, см<sup>-1</sup>): 3005, 3000 (C-H<sub>аром.</sub>), 2945, 2925, 2870 (C-H<sub>алкил.</sub>), 1725, 1250, 1055 (COOAr), 1600, 1500 (C=C<sub>аром.</sub>). УФ спектр (λ<sub>max</sub>, нм): 269 (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 0.96 (6H, т, J 7.3 Гц, CH<sub>3</sub>-группы), 1.03 (6H, д, J 6.6 Гц, CH<sub>3</sub>-группы), 1.23—1.39 (4H, м, CH<sub>2</sub>-группы), 1.87—1.97 (2H, м, СН-группы), 3.82 (2H, дд, J<sub>1</sub> 2.8 Гц, J<sub>2</sub> 6.4 Гц, ОСН), 3.91 (2H, дд, J<sub>1</sub> 2.4 Гц, J<sub>2</sub> 6.4 Гц, ОСН), 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<sub>3</sub>, см<sup>-1</sup>): 3025 (C-H<sub>аром.</sub>), 2960, 2935, 2860 (C-H<sub>алкил.</sub>), 1745, 1215, 1120 (COOAr), 1605, 1500 (C=C<sub>аром.</sub>). УФ спектр (λ<sub>max</sub>, нм): 252 (ε 3000, CH<sub>3</sub>OH). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 0.89 (6H, т, J 6.5 Гц, CH<sub>3</sub>-группы), 1.11—1.41 (20H, м, CH<sub>2</sub>-группы), 1.45—1.69 (6H, м, CH<sub>2</sub>-группы), 1.81—1.95 (4H, м, CH<sub>2</sub>-группы), 2.07—2.23 (4H, м, СН- и CH<sub>2</sub>-группы), 2.51 (2H, тт, J<sub>1</sub> 3.5 Гц, J<sub>2</sub> 12.5 Гц, 1-СН(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-этанediона (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<sub>3</sub>, см<sup>-1</sup>): 3500, 3440—3140 (O-H), 3065, 3030 (C-H<sub>аром.</sub>), 2966, 2930, 2875, 2855 (C-H<sub>алкил.</sub>), 1725 (COOAr), 1600, 1505 (C=C<sub>аром.</sub>). УФ спектр (λ<sub>max</sub>, нм): 277 (ε 4600, CH<sub>3</sub>OH). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 1.06 (6H, т, J 7.0 Гц, CH<sub>3</sub>-группы), 1.84 (4H, секстет, CH<sub>2</sub>-группы), 4.01 (4H, т, J 7.0 Гц, ОСН<sub>2</sub>-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. 19<sup>th</sup> 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. I. 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. Текстурирование и структурная упорядоченность в жидких кристаллах. Мн.: Университетское, 1987.
7. Holland H. L., Kumargesan 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 derivatives 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.