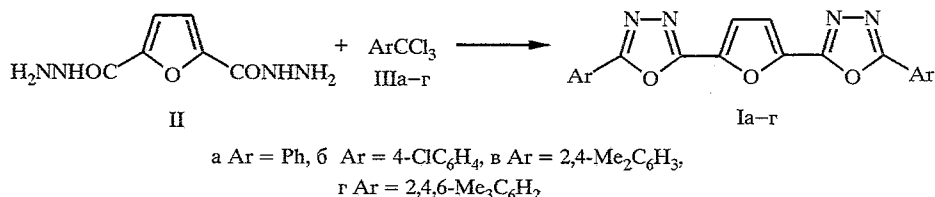


С. И. Луйксаар, Л. И. Беленький, М. М. Краюшкин

СИНТЕЗ  
 НОВЫХ 2,5-БИС(5-АРИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛИЛ-2)ФУРАНОВ  
 НА ОСНОВЕ ДИГИДРАЗИДА 2,5-ФУРАНДИКАРБОНОВОЙ  
 КИСЛОТЫ И ТРИХЛОРМЕТИЛАРЕНОВ

Осуществлен синтез 2,5-бис(5-арил-1,3,4-оксадиазолил-2)фуранов взаимодействием трихлорметиларенов с дигидразидами 2,5-фурандикарбоневой кислоты. Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и масс-спектров.

Одним из наиболее эффективных органических люминофоров, широко применяемых в сцинтилляционной технике, является 1,4-бис(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)бензол (PDPDP), что обусловило разработку многочисленных путей получения последнего и его замещенных [1—5]. Данные о синтезе гетероаналогов PDPDP немногочисленны [6, 7] и касаются только 2,5-бис(5-арил-1,3,4-оксадиазолил-2)тиофенов. Сведения о гетероаналогах PDPDP, содержащих центральный фурановый фрагмент, в литературе отсутствуют.



Настоящее сообщение посвящено разработанному нами удобному методу синтеза 2,5-бис(5-арил-1,3,4-оксадиазолил-2)фуранов Ia—г на основе дигидразида 2,5-фурандикарбоневой кислоты (II) и трихлорметиларенов IIIa—г.

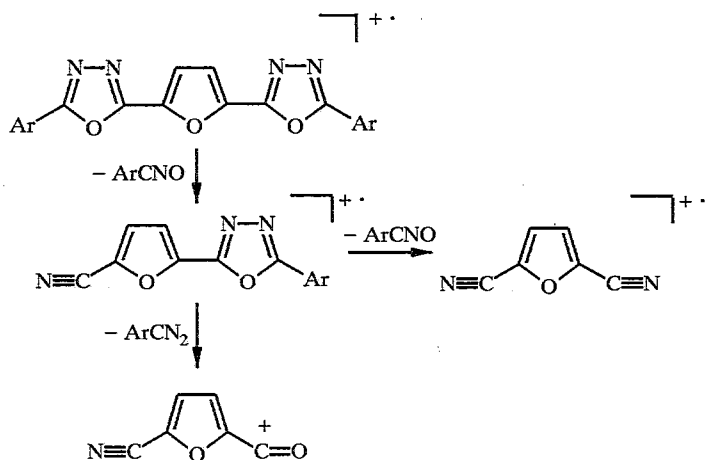
Соединения Ia—в получали 5-часовым кипячением реагентов II и III в смеси метанол—пиридин по методике работы [8], а соединения Ig — в смеси *трет*-бутанол — 2,6-лугидин (ср. [9]). Характеристики 1,3,4-оксадиазолов Ia—г приведены в табл. 1. Строение этих соединений хорошо согласуется с результатами элементного анализа, данными ИК и масс-спектров. Как и в случае 1,4-фениленбис-1,3,4-оксадиазолов [10], нам не удалось воспользоваться спектроскопией ЯМР для доказательства строения впервые синтезированных 2,5-бис(5-арил-1,3,4-оксадиазолил-2)фуранов Ia—в из-за их низкой растворимости. Лишь для мезитилзамещенного соединения Ig удалось записать спектр ПМР в ДМФА-D<sub>7</sub>.

Отнесение ИК спектров соединений Ia—г (табл. 1) согласуется с данными, суммированными в монографии [11] для 1,3,4-оксадиазолов и фуранов. В частности, в спектрах наблюдаются интенсивные максимумы поглощения в интервале 1630...1570 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебаний оксадиазольного цикла [11]; последнему принадлежат также полосы поглощения при 1040...1010 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным колебаниям фрагмента =C—O—C= [12].

Основные направления фрагментации синтезированных соединений в масс-спектрах электронного удара представлены на схеме 1. Соединения

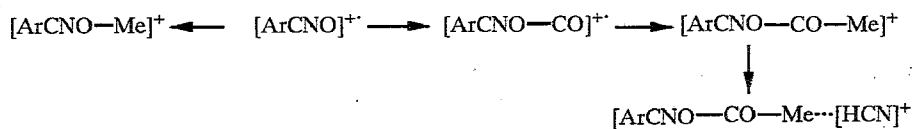
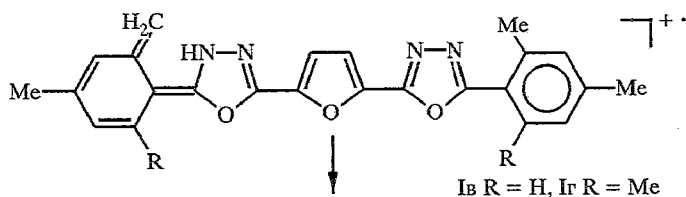
Ia—г отличаются от PDPDP и его замещенных [10] меньшей устойчивостью к электронному удару: в масс-спектрах последних пики молекулярных ионов имеют обычно максимальную интенсивность, а интенсивность пиков, отвечающих молекулярным ионам соединений Ia—г (табл. 2), колеблется в интервале 8...61%. Максимальную интенсивность, как правило, имеют ионы  $[\text{ArCO}]^+$ . Характерными ионами, образующимися из 2,5-бис(1,3,4-оксадиазолил-2)фуранов под электронным ударом, являются также  $[\text{ArCN}]^+$  и  $[\text{Ar}]^+$ . Из ионов со средней интенсивностью следует отметить  $[\text{ArCNO}]^+$ ,  $[\text{M-ArCNO}]^+$ ,  $[\text{M-ArCNO-ArCN}_2]^+$ ,  $[\text{M-2ArCNO}]^+$  и  $[\text{M-2ArCO}]^+$ . Структура иона состава  $[\text{M-2ArCO}]^+$  с  $m/z$  146 представить пока затруднительно.

Схема 1



В масс-спектрах соединений Ib и Ig, имеющих в *орто*-положениях соединительные группы, присутствуют фрагменты, которых нет в спектрах соединений Ia, б. Их образование, вероятно, связано с перегруппировкой молекулярного иона, заключающейся в переносе водорода с *орто*-метильной группы к атому азота оксадиазольного цикла [13], что приводит к 1,3,4-оксадиазолиниденовой структуре, которая далее распадается с расщеплением связей N—N и C—O, как показано на схеме 2. Возникающие при этом ионы  $[\text{ArCNO}]^+$ , по-видимому, легко отщепляют метильные радикалы и молекулы CO, образуя ионы  $[\text{ArCNO-CH}_3]^+$ ,  $[\text{ArCNO-CO}]^+$  и  $[\text{ArCNO-CO-CH}_3]^+$ . Последний из них способен к отщеплению молекулы HCN с образованием ионов  $[\text{ArCNO-CO-CH}_3\text{-HCN}]^+$ , имеющих состав  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$  и  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$  для соединений Ib и Ig соответственно. В спектрах этих соединений имеются также интенсивные пики, соответствующие отщеплению метильной группы от иона  $[\text{ArCN}]^+$  (ср. [9, 14]).

Схема 2



Характеристики 2,5-Бис(5-арил-1,3,4-оксадиазолил-2)фуранов (Ia—г)

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			T <sub>пл.</sub> °C (растворитель)	ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup>	Выход, %
		C	H	N			
Ia	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>67.16</u> 67,41	<u>3.40</u> 3,39	<u>16.85</u> 15,72	276...277 (диоксан)	3112, 3088 (C <sub>Ar</sub> —H) 1624, 1616, 1608, 1592, 1584, 1548, (C=N, C=C) 1032, 1024 (C—O—C) 856, 766, 728, 688 (δ C <sub>Ar</sub> —H)	68
Iб	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> *	<u>56.27</u> 56,49	<u>2.38</u> 2,37	<u>13.10</u> 13,18	338...340 (ДМФА)	3144, 3088 (C <sub>Ar</sub> —H) 1628, 1616, 1608, 1584, 1576 (C=N, C=C) 1028, 1016 (C—O—C) 856, 838, 736, 696 (δ C <sub>Ar</sub> —H)	47
Iв	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	<u>69.66</u> 69,89	<u>4.83</u> 4,89	<u>13.32</u> 13,59	216...218 (диоксан)	3128, 3040 (C <sub>Ar</sub> —H) 2920 (CH <sub>3</sub> ) 1632, 1624, 1616, 1576 (C=N, C=C) 1032 (C—O—C) 824, 816, 808, 744, 696 (δ C <sub>Ar</sub> —H)	56
Iг	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> * <sup>2</sup>	<u>70.89</u> 70,89	<u>5.41</u> 5,49	<u>12.86</u> 12,79	246...247 (диоксан)	3136, 3072 (C <sub>Ar</sub> —H) 2960, 2944, 2920 (CH <sub>3</sub> ); 1620, 1592, 1560, 1540, 1528 (C=N, C=C); 1040, 1032, 1008 (C—O— C); 856, 800, 720, 712 (δ C <sub>Ar</sub> —H)	75

\* Найдено, %: Cl 16,41. Вычислено, %: Cl 16,68.

<sup>2</sup> Спектр ПМР (м. д.): 7,53 (2H, с, H<sub>аром</sub>); 6,98 (4H, с, H<sub>аром</sub>); 2,22 (6H, с, *p*-CH<sub>3</sub>); 2,20 (12H, с, *o*-CH<sub>3</sub>).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре Perkin-Elmer 577 в таблетках KBr. Масс-спектры получены на масс-спектрометре Kratos MS-30 с прямым вводом образца в ионный источник, ионизирующее напряжение 70 эВ, ток эмиссии 0,1 мА, температура в ионизационной камере 250 °С. Спектр ПМР соединения Iг зарегистрирован на радиоспектрометре Bruker AM-300 (300 МГц) в ДМФА-*d*<sub>7</sub>. Температуры плавления измерены на столике Voetius и не корректировались.

Использованы коммерческие образцы диметилового эфира фуран-2,5-дикарбоновой кислоты, бензотрихлорида (IIIa) и 4-хлорбензотрихлорида (IIIб). 2,4-Диметилбензотрихлорид (IIIв) и 2,4,6-триметилбензотрихлорид (IIIг) синтезированы электрофильным трихлорметилированием *m*-ксилола [15] и мезитилена [16] соответственно. Дигидразид фуран-2,5-дикарбоновой кислоты II получен кипячением соответствующего диметилового эфира с 5-кратным мольным количеством гидразингидрата в метаноле в течение 2 ч. Полученный с выходом 88% дигидразид II имел T<sub>пл</sub> 217...219 °С (из воды); Лит. T<sub>пл</sub> 214...215 °С [17].

2,5-Бис(5-арил-1,3,4-оксадиазолил-2)фураны (Ia—в). Раствор 0,5 г (2,7 ммоль) гидразиды II и 5,4 ммоль трихлорметиларена IIIa—в в 10 мл метанола и 5 мл пиридина кипятят 5 ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают, промывают метанолом и перекристаллизовывают из растворителя (табл. 1).

2,5-Бис[5-(2,4,6-триметилфенил)-1,3,4-оксадиазолил-2]фуран (Iг) получен аналогично соединениям Ia—в с использованием в качестве растворителя смеси *трет*-бутанола и 2,6-лутидина (2 : 1 по объему).

Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1 и 2.

Масс-спектры 2,5-бис(5-арил-1,3,4-оксадиазолил-2)фуранов (Ia—г)

Соединение	Ион, $m/z$ ( $I_{\text{отн}}$ , %)						Другие ионы
	$\frac{[M+1]^+}{[M]^+}$	$\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$	$\frac{\Phi_3}{\Phi_4}$	$\frac{\Phi_5}{\Phi_6}$	$\frac{\Phi_7}{\Phi_8}$	$\frac{\Phi_9}{\Phi_{10}}$	
Ia	<u>357(10)</u> 356(33)	<u>300(2)</u> 244(6)	<u>237(4)</u> 146(3)	<u>119(5)</u> 127(10)	<u>105(100)</u> 103(87)	<u>120(13)</u> 77(90)	104(12) [PhCNH] <sup>+</sup> , 80(17), 76(59) [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , 75(15) [C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
Iб	<u>426(31)</u> 425(8)	— 313(14)	—	<u>153(6)</u> 151(1)	<u>139(100)</u> 137(44)	— 111(17)	113(5), 102(26), 80(9), 76(6) [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , 75(12) [C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
Iв	<u>413(8)</u> 412(43)	<u>356(8)</u> —	<u>265(14)</u> 146(4)	<u>147(3)</u> 145(3)	<u>133(100)</u> 131(40)	<u>120(8)</u> 105(52)	182(7), 132(34) $\Phi_{11}$ , 119(6) $\Phi_{12}$ , 116(60) $\Phi_{13}$ , 104(26) $\Phi_{14}$ , 91(11) [C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup> , 77(38) [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>
Iг	<u>441(12)</u> 440(61)	— —	<u>279(26)</u> 146(63)	<u>161(9)</u> —	<u>147(45)</u> 145(74)	<u>120(11)</u> 119(15)	146(63) $\Phi_{11}^*$ , 133(3) $\Phi_{12}$ , 130(100) $\Phi_{13}$ , 118(21) $\Phi_{14}^*$ , 117(16) [Ar—2H] <sup>+</sup> , 106(3) [C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ] <sup>+</sup> , 91(11) [C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>

Примечание.  $\Phi_1 = [M-N_2-CO]^{++}$ ;  $\Phi_2 = [M-2N_2-2CO]^{++}$ ;  $\Phi_3 = [M-ArCNO]^{++}$ ;  $\Phi_4 = [M-2ArCO]^{++}$ ;  $\Phi_5 = [ArCNO]^{++}$ ;  $\Phi_6 = [ArCN_2]^{++}$ ;  $\Phi_7 = [ArCO]^{++}$ ;  $\Phi_8 = [ArCN]^{++}$ ;  $\Phi_9 = [M-ArCNO-ArCN_2]^{++}$ ;  $\Phi_{10} = [Ar]^{++}$ ;  $\Phi_{11} = [ArCNO-CH_3]^{++}$ ;  $\Phi_{12} = [ArCNO-CO]^{++}$ ;  $\Phi_{13} = [ArCN-CH_3]^{++}$ ;  $\Phi_{14} = [ArCNO-CO-CH_3]^{++}$ .

Звездочкой\* отмечены ионы  $\Phi_{11}$  и  $\Phi_{14}$ , которые в случае соединения Iг совпадают по величинам  $m/z$  с ионами  $\Phi_4$  и  $\Phi_{10}$  соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hayes F. N., Rogers B. S., Ott D. G. // J. Amer. Chem. Soc. — 1955. — Vol. 77. — P. 1850.
- Sauer J., Huisgen R., Sturm H. J. // Tetrahedron. — 1960. — Vol. 11. — P. 241.
- Vasvari G., Holly S. // Acta chim. hung. — 1970. — Vol. 66. — P. 459.
- Мызников Ю. Е., Колдобский Г. И., Островский В. А., Поплавский В. С. // ЖОХ. — 1992. — Т. 62. — С. 1367.
- Rekkas S. A., Rodios N. A., Alexandrou N. E. // Synthesis. — 1986. — N 5. — P. 411.
- Паценкер Л. Д., Афанасиади Л. Ш., Шершуков В. М. // ХГС. — 1991. — № 6. — С. 817.
- Pat. 1360903 Fr. // С. А. — 1965. — Vol. 62. — 6606с.
- Беленький Л. И., Поддубный И. С., Краюшкин М. М. // ХГС. — 1995. — № 6. — С. 830.
- Беленький Л. И., Луйксаар С. И., Краюшкин М. М. // ХГС. — 1999. — № 4. — С. 557.
- Беленький Л. И., Луйксаар С. И., Поддубный И. С., Краюшкин М. М. // Изв. АН. Сер. хим. — 1998. — № 11. — С. 2309.
- Физические методы в химии гетероциклических соединений / Под ред. Катрицкого А. Р. Пер. с англ. — М.-Л.: Мир, 1966. — С. 539.
- Imai J. // Makromol. Chem. — 1965. — Vol. 83. — P. 170.
- Selva A., Zerilli L. F., Cavalleri B., Gallo G. G. // Org. Mass Spectr. — 1974. — Vol. 9. — P. 558.
- Morrocchi S., Ricca A., Selva A., Zanarotti A. // Gazz. chim. ital. — 1969. — Vol. 99. — P. 165.
- Belen'kii L. I., Brokhovetsky D. B., Krayushkin M. M. // Chem. Scripta. — 1989. — Vol. 29. — P. 81.