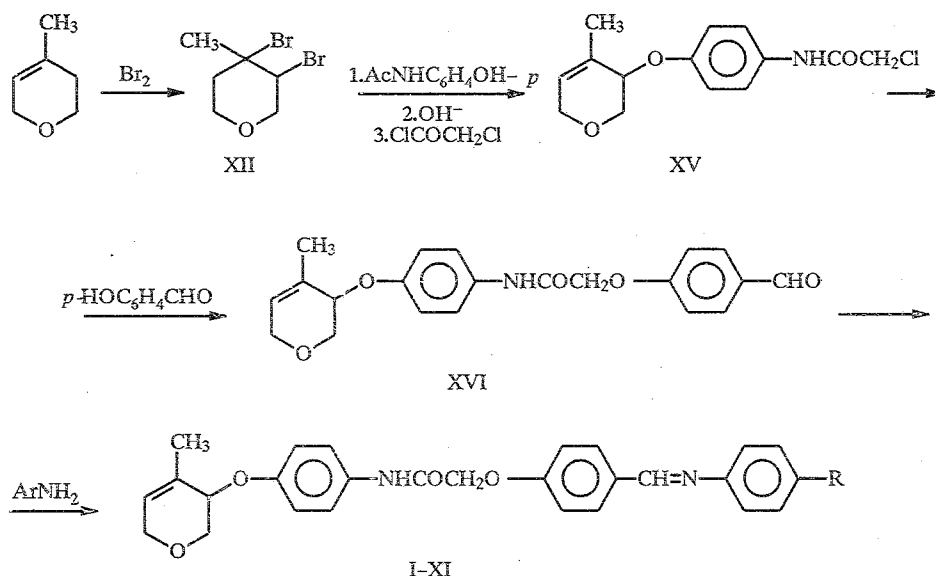


М. М. Мурза, Д. М. Сафина, З. Х. Куватов

НОВАЯ СЕРИЯ МЕЗОГЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАНА

Синтезированы 4-[4-(3,6-дигидро-4-метил-2Н-пиран-3-илокси)фениламинокарбонилметокси]бензилиден-4'-алкоксианилины, обладающие свойствами смектических и нематических жидких кристаллов.

Продолжая исследования влияния структуры молекулы на мезоморфизм в азометинах, содержащих пирановое кольцо [1—3], мы синтезировали 4-[4-(3,6-дигидро-4-метил-2Н-пиран-3-илокси)фениламинокарбонилметокси]бензилиден-4'-алкоксианилины (I—XI).



IR = H; II R = OCH₃; III R = OC₂H₅; IV R = OC₃H₇; V R = OC₄H₉; VI R = OC₅H₁₁; VII R = OC₆H₁₃; VIII R = OC₇H₁₅; IX R = OC₈H₁₇; X R = OC₉H₁₉; XI R = OC₁₀H₂₁

В качестве исходного соединения использован 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиран, который является крупнотоннажным отходом при получении изопрена по диоксановому способу [4] и количественно реагирует с бромом в ССl₄, образуя 3,4-дибром-4-метилтетрагидропиран (XII) [5]. Взаимодействие пирана XII с *l*-оксиацетанилидом в присутствии поташа в метилэтилкетоне дает 3-(4-ацетиламинофенокси)-3,6-дигидро-4-метил-2Н-пиран (XIII), щелочной гидролиз которого приводит к 3-(4-аминофенокси)-3,6-дигидро-4-метил-2Н-пирану (XIV). Последний ацилируется хлор-ацетилхлоридом с образованием 4-(3,6-дигидро-4-метил-2Н-пиран-3-илокси)хлорацетанилида (XV), который, взаимодействуя с *l*-оксибензальдегидом в среде сухого диметилформамида, дает 4'-формилфенил-4-(3,6-дигидро-4-метил-2Н-пиран-3-илокси)фениламинокарбонилметилэфир (XVI). Конденсацией XVI с ароматическими аминами получают соединения I—XI.

Структура всех впервые синтезированных соединений подтверждена данными элементного анализа и спектров ПМР.

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	$T_c, ^\circ\text{C}^*$	$T_H, ^\circ\text{C}^*$	$T_H, ^\circ\text{C}^*$	Выход, %
I	$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$		148 (разл.)		45
II	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$		139	146	47
III	$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$		141	149	59
IV	$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5$		136	147	57
V	$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5$		131	144	51
VI	$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5$		128	141	52
VII	$\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_5$		124	139	40
VIII	$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_5$		119	134	45
IX	$\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_5$	112	116	129	49
X	$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_5$	109	115	125	48
XI	$\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_5$	107	117	123	44

* Температура образования: T_c — смектической, T_H — нематической, T_H — изотропной модификации.

В спектрах ПМР соединений I—XVI присутствуют сигналы протонов заместителей R (CH_2 и CH_3 , не связанные с кислородом) в области 0,5...0,9 и 1,1...1,3, пиранового фрагмента — 3,3...4,2 (CH_2 , а также CH_2O в R) и 5,3...5,7 ($-\text{CH}=\text{}$), группировки $-\text{NHCOCH}_2\text{O}-$ 4,4...4,6, ароматических фрагментов — 7,8...8,0 и группы $\text{CH}=\text{N}-$ 8,1...8,4 м. д.

Соединения I—VIII проявляют мезоморфизм нематического типа в интервале 119...146 $^\circ\text{C}$, причем интервал этой нематической фазы увеличивается с ростом алифатической цепочки в анилиновой компоненте. Дальнейшее ее увеличение приводит к уменьшению интервала существования нематической мезофазы (соединения IX—XI), за счет чего появляется смектическая мезофаза, интервал которой увеличивается с ростом длины углеводородной цепи. Однако для всех соединений II—XI, способных существовать в жидкокристаллическом состоянии, характерна монотропная нематическая и смектическая фаза, которая реализуется при переохлаждении изотропной жидкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР сняты на приборе Tesla BS-487 C в CHCl_3 , внутренний стандарт ГМДС, температуры фазовых переходов измерены на поляризационном микроскопе МИН-10 с термоприставкой в режиме нагрева. Индивидуальность и чистоту всех описанных соединений контролировали методом ТСХ на оксиде алюминия в системе толуол—хлороформ, 1 : 1.

Данные элементных анализов соединений I—XI, XIII—XVI на C, H, N соответствуют расчетным. Характеристики полученных соединений приведены в таблице.

3,4-Дибром-4-метилтетрагидропиран (XII) синтезирован по методике работы [5].

3-(4-Ацетиламинофенокси)-3,6-дигидро-4-метил-2Н-пиран (XIII). Смесь 12,1 г (0,08 моль) *n*-оксацетанилида, 18,4 г (0,08 моль) соединения XII, 22 г (0,16 моль) поташа в 100 мл метилэтилкетона кипятят 24 ч, после чего реакционную смесь фильтруют горячей, избыток метилэтилкетона отгоняют, остаток кристаллизуют из ацетона. $T_{пл}$ 132...133 $^\circ\text{C}$. Выход 17,5 г (89%).

3-(4-Аминофенокси)-3,6-дигидро-4-метил-2Н-пиран (XIV). Смесь 5,4 г (0,23 моль) соединения XIII и 2,88 г (0,05 моль) КОН в 50 мл этилового спирта кипятят 6 ч, далее избыток этанола отгоняют, остаток промывают водой, затем экстрагируют эфиром и сушат КОН. Отгоняют эфир и остаток кристаллизуют CCl_4 . $T_{пл}$ 120...121 $^\circ\text{C}$. Выход 3,8 г (73%).

4-(3,6-дигидро-4-метил-2Н-пиран-3-илокси)-N-хлорацетанилид (XV). К смеси 5 г (0,02 моль) соединения XIV в 50 мл диэтилового эфира прибавляют по каплям 4,5 г (0,04 моль)

хлорацетилхлорида. Выпавший осадок промывают водой, затем эфиром и перекристаллизовывают из этанола. $T_{пл}$ 136...137 °С. Выход 6 г (83%).

4'-Формилфенил-4-(3,6-дигидро-4-метил-2Н-пиран-3-илокси)фениламинокарбонилметиловый эфир (XVI). Смесь 5,63 г (0,02 моль) соединения XV и 2,9 г (0,02 моль) натриевой соли *п*-оксибензальдегида в 35 мл сухого диметилформамида кипятят 8 ч. Реакционную смесь фильтруют горячей, выпавший при охлаждении фильтрата осадок отфильтровывают, промывают водой и кристаллизуют из этанола. $T_{пл}$ 129...130 °С. Выход 5,1 г (70%).

4-(3,6-Дигидро-4-метил-2Н-пиран-3-илокси)фениламинокарбонилметоксибензильден-4'-алкоксианилины (I—XI). Смесь 1,9 г (0,005 моль) соединения XVI и 0,9 г (0,005 моль) ароматического амина в 35 мл сухого тетрагидрофурана кипятят 2 ч в присутствии каталитического количества пиперидина, далее растворитель отгоняют, остаток кристаллизуют из этанола (см. таблицу).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мурза М. М., Подлипчук И. П., Сафаров М. Г. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26. — С. 384.
2. Мурза М. М., Рахматуллина В. С., Сафаров М. Г. // ХГС. — 1990. — № 5. — С. 601.
3. Мурза М. М., Копелев В. И. // ХГС. — 1992. — № 3. — С. 327.
4. Огородников С. К., Идлис Г. С. Производство изопрена. — Л.: Химия, 1973. — С. 296.
5. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Казарян П. И. // ХГС. — 1981. — № 8. — С. 1025.

Башкирский государственный университет,
Уфа 450074

Поступило в редакцию 17.06.93
После переработки 26.10.93