

СИНТЕЗ 4-(5-НИТРОФЕНИЛФУР-2-ИЛ)-1,2,3-ТИА-И -СЕЛЕНАДИАЗОЛОВ

© 2019 г. В. В. Дмитерко, Л. М. Певзнер*, М. Л. Петров,
А. И. Поняев, В. С. Завгородний

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия
*e-mail: pevzner_lm@list.ru

Поступило в Редакцию 7 декабря 2018 г.

После доработки 7 декабря 2018 г.

Принято к печати 13 декабря 2018 г.

Арилированием 2-ацетилфурана солями *o*-, *m*- и *p*-нитрофенилдиазония в условиях реакции Гомберга–Бахмана синтезированы соответствующие 5-(нитрофенил)-2-ацетилфураны. Их карбэтоксигидразоны в условиях реакции Хурда–Мори циклизуются в стабильные 4-(5-нитрофенилфур-2-ил)-1,2,3-тиадиазолы. Семикарбазоны при окислении двуокисью селена в уксусной кислоте дают аналогичные 4-(5-нитрофенилфур-2-ил)-1,2,3-селенадиазолы. Изучены электронные спектры поглощения полученных гибридных гетероциклов и показано, что в *o*-нитропроизводных вследствие стерических затруднений нарушается сопряжение между фенильным и фурановым кольцом, а в *p*-нитропроизводных наблюдается эффект прямого полярного сопряжения, приводящий к сильному bathochromic сдвигу полосы поглощения. Положения максимумов и интенсивность спектров поглощения исследуемых соединений определяются совокупностью электронных и стерических факторов. Свое влияние оказывает также и разная длина цепи сопряжения за счет разного положения нитрогруппы в фенильном фрагменте. Замена тиадиазольного фрагмента селенадиазольным приводит к небольшому bathochromic сдвигу электронных спектров поглощения.

Ключевые слова: 2-ацетилфуран, арилирование, гидразоны, реакция Хурда–Мори, 1,2,3-тиадиазолы, 1,2,3-селенадиазолы

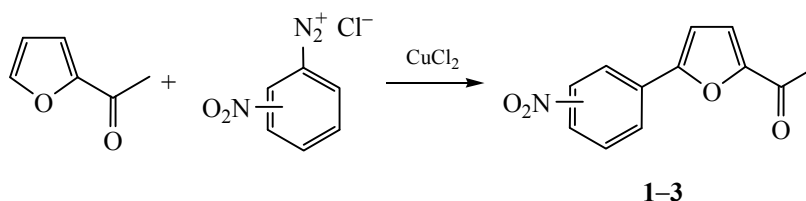
DOI: 10.1134/S0044460X19040103

Ранее нами было показано, что фенильный заместитель, имеющий нитро- или сложноэфирную группу и находящийся в положении 5 фуранового кольца 4-(3-фурил)-1,2,3-тиадиазола, придает этой гибридной системе термическую стабильность [1]. В настоящей работе мы решили проверить, можно ли таким способом стабилизировать лабильные системы 4-(2-фурил)-1,2,3-тиа- и -селенадиазола

[2], и оценить, насколько будет отличаться распределение электронной плотности в этих молекулах.

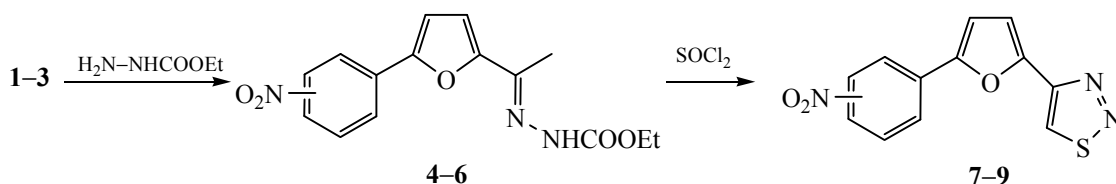
Первой стадией синтеза целевых продуктов являлось арилирование 2-ацетилфурана солями *o*-, *m*- и *p*-нитрофенилдиазония в водно-ацетоновой среде в условиях реакции Гомберга–Бахмана по аналогии с методикой (схема 1) [3].

Схема 1.



2-NO₂ (1), 3-NO₂ (2), 4-NO₂ (3).

Схема 2.



2- NO_2 (4, 7), 3- NO_2 (5, 8), 4- NO_2 (6, 9).

Соединения 1-3 были получены с выходами 62, 30 и 70% соответственно. Величины выходов согласуются с электрофильностью арильных карбокатионов, образующихся в результате элиминирования азота из нитрофенилдиазониевых солей. Это дает основание полагать, что арилирование ацетилфурана протекает по электрофильному механизму.

Нитрофенилкетоны 1-3 представляют собой кристаллические вещества с четкими температурами плавления. Методика синтеза и спектральные характеристики полученных веществ приведены в экспериментальной части.

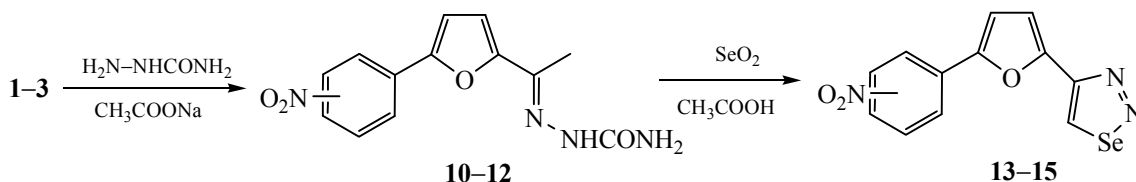
Карбэтоксигидразоны соединений 1-3 получали действием карбэтоксигидразина в изопропиловом спирте в присутствии серной кислоты при мольном соотношении кетон:гидразин = 1:1.05 (схема 2). Время реакции составляло 10 ч при 80°C. Выходы *o*- (4) и *p*- нитрофенильного (6) производных практически не отличались и составляли 56 и 57%. Выход *m*-изомера 5 был равен 65%. Согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , эти соединения в растворе существуют в единственной форме, а не в виде смеси *син*- и *анти*- изомеров, наблюдаемых в случае метильных производных гидразонов ацетилфуранов [2] и эфиров ацетилфуранкарбоновых кислот [4].

Превращение карбэтоксигидразонов 4-6 в 1,2,3-тиадиазолы 7-9 осуществляли в условиях реакции Хурда-Мори в кипящем хлороформе действием 3-4-кратного избытка хлористого тионила (схема 3).

Выходы тиадиазолов 7-9 составляли 40, 35 и 76% соответственно. Образование тиадиазольного кольца подтверждалось наличием сигнала протона H^5 в спектрах ЯМР ^1H при 8.6–8.8 м. д. и сигналов ядер углерода 1,2,3-тиадиазольного цикла около 129 (C^5) и 149–152 м. д. (C^4) в спектрах ЯМР ^{13}C . Соединения 7-9 представляли собой кристаллические вещества с т. пл. 107, 102 и 160°C соответственно.

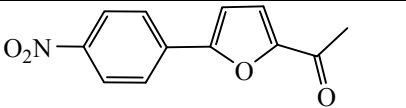
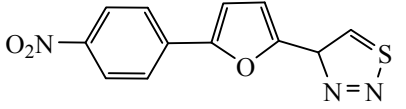
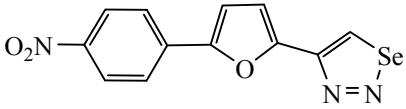
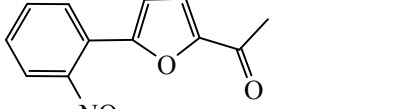
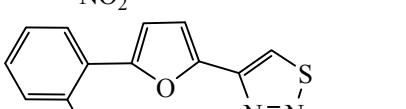
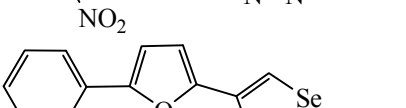
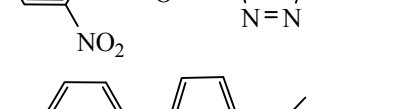
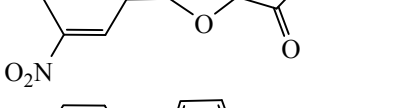
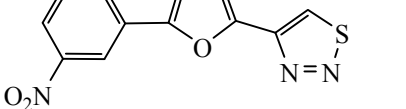
Синтез 1,2,3-селенадиазолов из ацетилфуранов 1-3 проводили в две стадии аналогично работе [5]. Действием гидрохлорида семикарбазида в присутствии ацетата натрия в изопропиловом спирте получали семикарбазоны 10-12 (схема 3). Реакцию проводили при мольном соотношении кетон:гидрохлорид семикарбазида:ацетат натрия = 1:1.2:2 при 80°C в течение 10 ч. После перекристаллизации из этанола выходы целевых продуктов составлял 87, 89 и 90% соответственно. Окисление соединений 10-12 двуокисью селена в уксусной кислоте при 66°C приводило к образованию селенадиазолов 13-15 (схема 3). Реакцию проводили при мольном соотношении семикарбазон:двуокись селена = 1:1.1 в течение 6 ч. Целевые продукты реакции были получены с выходами 82, 65 и 77% соответственно. Образование 1,2,3-селенадиазольного цикла подтверждалось наличием сигнала протона при 9.3–9.6 м. д. в CDCl_3 (сателлит с $^2J_{\text{HSe}} = 39.2$ Гц) или при 10.2 м. д. в $\text{DMSO}-d_6$ (сателлит с $^2J_{\text{HSe}} = 37.2$ Гц) в спектре ЯМР ^1H . Сигналы ядер углерода C^5 проявлялись при 135–141 м. д., а углерода C^4 – при 149–151 м. д.

Схема 3.



2- NO_2 (10, 13), 3- NO_2 (11, 14), 2- NO_2 (12, 15).

Данные электронной спектроскопии поглощения для 5-(нитрофенил)-2-ацетилфуранов **1–3**, 4-[5-(нитрофенил)-фур-2-ил]-1,2,3-тиадиазолов **7–9** и 4-[5-(нитрофенил)-фур-2-ил]-1,2,3-селенадиазолов **13–15** (хлороформ, 20°C)

№	Структурная формула	λ_{max} , нм	ϵ , л/(моль·см)
3		346	13452
9		374	8934
15		385	16673
1		295	17966
7		300	14368
13		310	21911
2		310	22378
8		315	14560
14		320	25680

Полученные соединения **13–15** представляли собой кристаллические вещества с т. пл. 120, 127 и 116°C соответственно.

Таким образом, введение нитрофенильного фрагмента в структуру как 4-(2-фурил)-1,2,3-

тиадиазола, так и 4-(2-фурил)-1,2,3-селенадиазола приводит к термической стабилизации системы. При этом выходы целевых продуктов в реакции Хурда–Мори в значительно большей степени зависят от положения нитрогруппы в фенильном кольце, чем в реакции образования селенадиазольного кольца.

С целью выявления влияния строения хромофорных групп и их взаимного влияния в исследуемых соединениях нами были изучены электронные спектры поглощения кетонов **1–3**, тиадиазолов **7–9** и селенадиазолов **13–15** в хлороформе. Положения максимумов поглощения и коэффициенты экстинкции указанных соединений при комнатной температуре приведены в таблице. Как видно, введение заместителей в фурановый фрагмент в положения 2 и 5 во всех случаях приводит к существенному батохромному сдвигу и увеличению коэффициента экстинкции по сравнению с незамещенным фураном ($\lambda_{\text{max}} = 200$ нм, $\epsilon_{\text{max}} = 10000$ л·моль⁻¹·см⁻¹ [6]).

Последовательный переход от *орто*-, *мета*- к *пара*-нитрогруппе в фенильном фрагменте в рядах ацетилфуранов, 1,2,3-тиа- и -селенадиазолов увеличивает батохромный сдвиг спектра поглощения. Анализ моделей Стюарта–Бриггеба для нитрофенилфурильных производных показывает, что для *орто*-нитрофенилзамещенных фуранов **1**, **7**, **13** копланарное расположение фенильного и фуранового колец невозможно. Это снижает степень сопряжения между данными структурными единицами и приводит к более коротковолновым максимумам поглощения по сравнению с *пара*-замещенными производными **3**, **9**, **15**. Наиболее длинноволновым поглощением обладают *пара*-нитрофенильные производные **3**, **9** и **15** за счет эффекта прямого полярного сопряжения с электроноакцепторной *пара*-нитрогруппой. Максимальный батохромный сдвиг спектров поглощения наблюдается в ряду фуранов с 1,2,3-селенадиазолом в положении 2 ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 75$ и 65 нм между *n*- и *о*-, *м*-нитропроизводными соответственно). Наименьший сдвиг наблюдается в ряду ацетилфуранов ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 51$ и 36 нм между *n*- и *о*-, *м*-нитропроизводными соответственно). Переход же от тиадиазола к селенадиазолу во всех трех (*орто*-, *мета*-, *пара*-нитрогруппы) хромофорных системах вызывает небольшое батохромное смещение максимума поглощения, мало зависящее от их строения. Из последнего факта следует, что 1,2,3-тиа- и -селенадиазольные циклы сходным образом

влияют на распределение электронной плотности в исследуемых молекулах и эффект тяжелого атома проявляется слабо. Таким образом, положения полос в электронных спектрах поглощения исследуемых соединений определяются, главным образом, стерическими факторами, обусловленными положением нитрогруппы в фенильном фрагменте.

Изменение коэффициента экстинкции же ведет себя непредсказуемым образом и не подчиняется правилу Брауде, согласно которому уменьшение коэффициента экстинкции должно быть тем больше, чем больше угол разворота фенильного кольца по отношению к фурану [7]. Такое поведение связано, скорее всего, с влиянием электронных факторов в большей степени, чем стерических. Наличие сильных акцепторных заместителей по разные стороны от π -избыточного фурана приводит к изменению полярности молекулы. Суммарное электроноакцепторное влияние нитрофенильного фрагмента в 5-положении и заместителей во 2-положении с π -дефицитной электронной плотностью (кетонов **1–3** и гетероциклов **7–9**, **13–15**) на фуран, обладающий донорным характером, сложным образом влияет на интенсивность поглощения. Молярный коэффициент экстинкции поглощения уменьшается при переходе от ацетильных производных к тиадиазолу и увеличивается при переходе к селенадиазолам. Таким образом, положения максимумов и интенсивность спектров поглощения исследуемых соединений определяются совокупностью электронных и стерических факторов. На это накладывается еще и разная длина цепи сопряжения за счет разного положения нитрогруппы в фенильном фрагменте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C записаны на спектрометре Bruker DPX-400 [400.13 (^1H), 100.61 МГц (^{13}C)]. В качестве растворителей использовали CDCl_3 и $\text{DMSO}-d_6$. Электронные спектры поглощения сняты в хлороформе на приборе СФ-2000 в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Масс-спектры высокого разрешения получены на масс-спектрометре Bruker MicrOTOF. Температуры плавления измерены на приборе Voëtius.

5-(*o*-Нитрофенил)-2-ацетилфуран (1). К суспензии 2.40 г (17.4 ммоль) *o*-нитроанилина в 14 мл воды при перемешивании приливали 10.4 мл 15%-

ной соляной кислоты. Нагревали смесь до полного растворения гидрохлорида *o*-нитроанилина, охлаждали до 0°C и прибавляли по каплям 4.2 мл 30%-ного раствора нитрита натрия при температуре не выше 3°C . Затем при этой же температуре приливали раствор 1.91 г (17.4 ммоль) 2-ацетилфурана в 9 мл ацетона и раствор 0.44 г (2.6 ммоль) дигидрата хлорида меди в 2 мл воды. Полученную смесь перемешивали 20 мин, затем нагревали до 40°C и перемешивали при этой температуре 5 ч. Образовавшуюся смесь экстрагировали хлороформом, экстракт сушили хлористым кальцием, отфильтровывали осушитель, фильтрат упаривали. Остаток затирали с этанолом и приливали воду до начала выделения осадка. Через несколько часов отфильтровывали осадок и сушили его на воздухе. Выход 2.48 г (62%), т. пл. 116°C . Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.48 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ -фуран), 6.76 д (1H, H^4 -фуран, *J* = 3.6), 7.24 д (1H, H^3 -фуран, *J* = 3.6), 7.54 т (1H, H^4 -фенил, *J* = 7.6), 7.65 т (1H, H^5 -фенил, *J* = 7.6), 7.77 уш. д (1H, *J* = 7.6, $\text{H}^{3,6}$ -фенил), 7.78 уш. д (1H, *J* = 7.6, $\text{H}^{3,6}$ -фенил). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 26.07 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ -фуран), 111.71 (C^4 -фуран), 118.20 (C^3 -фуран), 123.02 (C^1 -фенил), 124.16 (C^3 -фенил), 129.70 (C^4 -фенил), 129.98 (C^6 -фенил), 132.27 (C^5 -фенил), 147.95 (C^5 -фуран), 151.68 (C^2 -фуран), 153.08 (C^2 -фенил), 186.48 ($\text{C}=\text{O}$).

5-(*m*-Нитрофенил)-2-ацетилфуран (2). К суспензии 2.50 г (20.3 ммоль) *m*-нитроанилина в 16 мл воды при перемешивании приливали 12.2 мл 15%-ной соляной кислоты, и нагревали смесь до полного растворения гидрохлорида *m*-нитроанилина. Полученный раствор охлаждали до 0°C , и прибавляли по каплям 5.5 мл 30%-ного раствора нитрита натрия при температуре не выше 3°C . Затем при этой же температуре прибавляли раствор 2.30 г (20.3 ммоль) ацетилфурана в 10.2 мл ацетона и раствор 0.51 г (3 ммоль) дигидрата хлорида меди в 2 мл воды. Полученную смесь перемешивали 20 мин, после чего нагревали до 40°C и перемешивали при этой температуре 5 ч. Выделившуюся органическую фазу кипятили с этанолом и небольшим количеством силикагеля, затем фильтровали и оставляли фильтрат для кристаллизации. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили на воздухе. Выход 1.45 г (30%), т. пл. 117°C . Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.59 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ -фуран), 6.97 д (1H, H^4 -фуран, *J* = 3.6), 7.32 д (1H, H^3 -фуран, *J* = 3.6), 7.66 т (1H, H^5 -фенил, *J* = 8.0), 8.14 д (1H, H^6 -

фенил, $J = 8.0$), 8.24 д (1H, H⁴-фенил, $J = 8.0$), 8.61 с (1H, H²-фенил). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_c , м. д.: 26.14 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ -фуран), 109.37 (C⁴-фуран), 119.18 (C³-фуран), 119.72 (C⁴-фенил), 121.70 (C¹-фенил), 123.53 (C²-фенил), 130.12 (C⁵-фенил), 130.39 (C⁶-фенил), 148.78 (C⁵-фуран), 152.66 (C³-фенил), 154.77 (C²-фуран), 186.59 (C=O).

5-(*n*-Нитрофенил)-2-ацетилфуран (3). К суспензии 3.28 г (24 ммоль) *n*-нитроанилина в 21.6 мл воды при перемешивании приливали 16.2 мл 15%-ной соляной кислоты, и нагревали смесь до полного растворения. Полученный раствор охлаждали до 0°C, и прибавляли по каплям 6.58 мл 30%-ного раствора нитрита натрия при температуре не выше 5°C. Затем при этой же температуре прибавляли раствор 2.93 г (27 ммоль) ацетилфурана в 13.5 мл ацетона и раствор 0.69 г (4 ммоль) дигидрата хлорида меди в 2 мл воды. Реакционную массу перемешивали 20 мин, затем нагревали до 40°C и выдерживали при этой температуре 5 ч. Органическую фазу кипятили в этаноле и фильтровали горячей. Выделившийся при охлаждении осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили на воздухе. Выход 3.84 г (70%), т. пл. 196°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 2.58 с (3H, CH₃C=O-фуран), 7.00 д (1H, H⁴-фуран, $J = 3.6$), 7.31 д (1H, H³-фуран, $J = 3.6$), 7.95 д (2H, H²-фенил, $J = 9.0$), 8.31 д (2H, H³-фенил, $J = 9.0$). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_c , м. д.: 26.16 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ -фуран), 110.62 (C⁴-фуран), 119.18 (C³-фуран), 124.40 (C^{3,5}-фенил), 125.40 (C^{2,6}-фенил), 134.95 (C¹-фенил), 147.65 (C²-фуран), 153.06 (C⁴-фенил), 154.71 (C⁵-фуран), 186.50 (C=O-фуран).

Карбэтоксигидразоны 5-нитрофенил-2-ацетилфуранов (общая методика). Растворяли при нагревании и перемешивании 6 ммоль 5-нитрофенил-2-ацетилфурана **1–3** и 6.3 ммоль карбэтоксигидразина в смеси 50 мл изопропилового спирта и 0.25 мл концентрированной серной кислоты. Полученный раствор кипятили 10 ч при 80°C. Выделившийся при охлаждении осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством изопропилового спирта и перекристаллизовывали из этанола.

Карбэтоксигидразон 5-(*o*-нитрофенил)-2-ацетилфурана (4). Выход 56%, т. пл. 119°C. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-*d*₆), δ , м. д. (J , Гц): 1.26 т (3H, CH₃-этил, $J = 7.0$), 2.14 с (3H, CH₃-гидразон), 4.18 к (2H, OCH₂-этил, $J = 7.0$), 6.94 д (1H, H⁴-фуран, $J = 3.6$),

6.99 д (1H, H³-фуран, $J = 3.6$), 7.59 т (1H, H⁴-фенил, $J = 7.6$), 7.74 т (1H, H⁵-фенил, $J = 7.6$), 7.89 д (1H, H⁶-фенил, $J = 7.6$), 7.91 д (1H, H³-фенил, $J = 7.6$), 10.18 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-*d*₆), δ_c , м. д.: 13.43 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 15.00 (CH₃-этил), 61.14 (OCH₂-этил), 111.51 (C⁴-фуран), 112.36 (C³-фуран), 122.79 (C¹-фенил), 124.39 (C³-фенил), 129.17 (C⁴-фенил), 129.82 (C⁶-фенил), 132.91 (C⁵-фенил), 141.37 (C=N), 147.38 (C⁵-фуран), 148.65 (C²-фуран), 153.77 (C²-фенил), 154.37 уш. с (C=O).

Карбэтоксигидразон 5-(*m*-нитрофенил)-2-ацетилфурана (5). Выход 65%, т. пл. 110°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 1.39 уш. т (3H, CH₃-этил, $J = 7.0$), 2.26 с (3H, CH₃-гидразон), 4.36 уш. к (2H, OCH₂-этил, $J = 7.0$), 6.88 д (1H, H⁴-фуран, $J = 3.6$), 6.93 д (1H, H³-фуран, $J = 3.6$), 7.57 т (1H, H⁵-фенил, $J = 8.0$), 8.11 д (1H, H⁶-фенил, $J = 8.0$), 8.35 д (1H, H⁴-фенил, $J = 8.0$), 8.50 с (1H, H²-фенил, $J = 8.0$). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_c , м. д.: 12.14 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 14.54 (CH₃-этил), 62.37 (OCH₂-этил), 109.42 (C⁴-фуран), 112.16 (C³-фуран), 118.73 (C⁴-фенил), 121.62 (C¹-фенил), 122.18 (C²-фенил), 129.60 (C⁵-фенил), 129.81 (C⁶-фенил), 143.33 (C=N), 148.70 (C²-фуран), 148.70 (C⁵-фуран), 152.18 (C²-фуран), 152.28 (C³-фенил), 152.46 (C=O).

Карбэтоксигидразон 5-(*n*-нитрофенил)-2-ацетилфурана (6). Выход 57%, т. пл. 166°C. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-*d*₆), δ , м. д. (J , Гц): 1.27 т (3H, CH₃-этил, $J = 7.0$), 2.21 с (3H, CH₃-гидразон), 4.19 к (2H, OCH₂-этил, $J = 7.0$), 7.02 д (1H, H⁴-фуран, $J = 2.8$), 7.39 д (1H, H³-фуран, $J = 3.6$), 7.96 д (2H, H^{2,6}-фенил, $J = 8.4$), 8.29 д (2H, H^{3,5}-фенил, $J = 8.4$), 10.23 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_c , м. д.: 13.75 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 15.04 (CH₃-этил), 61.18 (OCH₂-этил), 112.38 (C⁴-фуран), 113.11 (C³-фуран), 124.71 (C^{3,5}-фенил), 125.95 (C^{2,6}-фенил), 135.95 (C¹-фенил), 141.27 уш. с (C=N), 146.51 (C⁵-фуран), 151.78 (C²-фуран), 154.03 (C⁴-фенил), 154.39 (C=O).

4-[5-(*o*-Нитрофенил)фур-2-ил]-1,2,3-тиадиазол (7). К суспензии 0.92 г (2.9 ммоль) карбэтоксигидразона 5-(*o*-нитрофенил)-2-ацетилфурана в 20 мл хлороформа прибавляли при перемешивании 0.84 мл (11.6 ммоль) хлористого тионила. Смесь перемешивали 10 ч при 64–66°C и оставляли на ночь. Отфильтровывали осадок, фильтрат упаривали. Остаток растворяли в этилацетате и высаживали гексаном. Отделяли выделившийся осадок, фильтрат кипятили с силикагелем, фильтровали и оставляли медленно испаряться. Выделившийся осадок отделяли и перекристаллизо-

вывали из этанола. Выход 0.43 г (40%), т. пл. 106°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 6.88 д (1H, H^4 -фуран, $J = 3.6$), 7.27 д (1H, H^3 -фуран, $J = 3.6$), 7.49 т (1H, H^4 -фенил, $J = 7.6$), 7.64 т (1H, H^5 -фенил, $J = 7.6$), 7.75 д (1H, H^6 -фенил, $J = 7.6$), 7.78 д (1H, H^3 -фенил, $J = 7.6$), 8.77 с (1H, H^2 -тиадиазол). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 111.34 (C^4 -фуран), 111.71 (C^3 -фуран), 123.28 (C^1 -фенил), 123.99 (C^3 -фенил), 128.83 (C^4 -фенил), 128.93 (C^6 -фенил), 129.39 (C^5 -тиадиазол), 131.98 (C^5 -фенил), 147.67 (C^5 -фуран), 149.27 (C^2 -фуран), 150.90 (C^4 -тиадиазол), 153.99 (C^2 -фенил). Масс-спектр, m/z : 274.0290 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$: 274.0281).

4-[5-(*m*-Нитрофенил)фур-2-ил]-1,2,3-тиадиазол (8) получали аналогично из 0.74 г (2.33 ммоль) карбэтоксигидразона 5-(*m*-нитрофенил)-2-ацетилфурана и 0.7 мл (9.65 ммоль) хлористого тионила. Осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали. Остаток затирали с гексаном, отфильтровывали выделившиеся кристаллы, перекристаллизовывали из этанола. Выход 0.22 г (35%), т. пл. 101°C. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 109.56 (C^4 -фуран), 111.92 (C^3 -фуран), 118.70 (C^4 -фенил), 122.37 (C^2 -фенил), 123.07 (C^1 -фенил), 129.17 (C^5 -тиадиазол), 129.51 (C^5 -фенил), 129.98 (C^6 -фенил), 147.29 (C^2 -фуран), 148.26 (C^5 -фуран), 148.83 (C^4 -тиадиазол), 152.24 (C^3 -фенил). Масс-спектр, m/z : 274.0289 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$: 274.0281).

4-[5-(*n*-Нитрофенил)фур-2-ил]-1,2,3-тиадиазол (9) получали аналогично из 1.19 г (3.75 ммоль) карбэтоксигидразона 5-(*n*-нитрофенил)-2-ацетилфурана и 1 мл (15 ммоль) хлористого тионила. Смолистый осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали. Остаток затирали с гексаном, отфильтровывали выделившиеся кристаллы и перекристаллизовывали из этанола. Выход 0.78 г (76%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.08 д (1H, H^4 -фуран, $J = 3.6$), 7.33 д (1H, H^3 -фуран, $J = 3.6$), 7.91 д (2H, $\text{H}^{2,6}$ -фенил, $J = 8.8$), 8.31 д (2H, $\text{H}^{3,5}$ -фенил, $J = 8.8$), 8.77 с (1H, H^2 -тиадиазол). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 111.13 (C^4 -фуран), 112.20 (C^3 -фуран), 124.25 ($\text{C}^{3,5}$ -фенил), 124.47 ($\text{C}^{2,6}$ -фенил), 129.37 (C^5 -тиадиазол), 135.16 (C^1 -фенил), 146.82 (C^5 -фуран), 147.96 (C^2 -фуран), 152.42 (C^4 -тиадиазол), 154.01 (C^4 -фенил). Масс-спектр, m/z : 274.0290 [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$: 274.0281).

Семикарбазон 5-(*o*-нитрофенил)-2-ацетилфурана (10). Смесь 0.92 г (3.98 ммоль) 5-(*o*-

нитрофенил)-2-ацетилфурана и 0.52 г (4.70 ммоль) гидрохлорида семикарбазида при перемешивании и нагревании растворяли в 12 мл изопропилового спирта. После полного растворения реагентов добавляли 0.79 г (9.60 ммоль) ацетата натрия. Полученную смесь перемешивали при кипении 10 ч и оставляли на ночь. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством изопропилового спирта и перекристаллизовывали из этанола. Выход 1.00 г (87%), т. пл. 121°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 2.09 с (3H, CH_3 -семикарбазон), 6.53 уш. с (2H, NH_2), 7.05 уш. с (1H, H^4 -фуран), 7.10 уш. с (1H, H^3 -фуран), 7.55 уш. т (1H, H^4 -фенил, $J = 7.2$), 7.71 уш. т (1H, H^5 -фенил, $J = 7.2$), 7.83 д (1H, H^6 -фенил, $J = 7.2$) 7.93 д (1H, H^3 -фенил, $J = 7.2$), 9.55 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 12.84 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 111.16 (C^4 -фуран), 112.19 (C^3 -фуран), 122.21 (C^1 -фенил), 124.05 (C^3 -фенил), 128.41 (C^4 -фенил), 129.50 (C^6 -фенил), 132.46 (C^5 -фенил), 135.89 ($\text{C}=\text{N}$), 147.26 (C^5 -фуран), 148.18 (C^2 -фуран), 153.90 (C^2 -фенил), 157.45 ($\text{C}=\text{O}$).

Семикарбазон 5-(*m*-нитрофенил)-2-ацетилфурана (11) получали аналогично из 0.44 г (1.90 ммоль) 5-(*m*-нитрофенил)-2-ацетилфурана, 0.25 г (2.25 ммоль) гидрохлорида семикарбазида и 0.37 г (4.60 ммоль) ацетата натрия. Выход 0.49 г (89%), т. пл. 124°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 2.20 с (3H, CH_3 -семикарбазон), 6.54 уш. с (2H, NH_2), 7.10 д (1H, H^4 -фуран, $J = 3.4$), 7.36 д (1H, H^3 -фуран, $J = 3.4$), 7.73 т (1H, H^5 -фенил, $J = 7.2$), 8.12 д (1H, H^6 -фенил, $J = 7.2$), 8.22 д (1H, H^4 -фенил, $J = 7.2$), 8.50 с (1H, H^2 -фенил), 9.52 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 12.84 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 110.96 (C^4 -фуран), 111.82 (C^3 -фуран), 118.20 (C^4 -фенил), 122.39 (C^2 -фенил), 124.32 (C^1 -фенил), 130.10 (C^5 -фенил), 131.16 (C^6 -фенил), 136.57 ($\text{C}=\text{N}$), 147.65 (C^2 -фуран), 148.96 (C^5 -фуран), 151.16 (C^3 -фенил), 157.42 ($\text{C}=\text{O}$).

Семикарбазон 5-(*n*-нитрофенил)-2-ацетилфурана (12) получали из 1.72 г (7.6 ммоль) 5-(*n*-нитрофенил)-2-ацетилфурана, 1.00 г (9.0 ммоль) гидрохлорида семикарбазида и 1.50 г (18.3 ммоль) ацетата натрия. Выход 1.93 г (90%), т. пл. 126°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 2.20 с (3H, CH_3 -семикарбазон), 6.59 уш. с (2H, NH_2), 7.14 д (1H, H^4 -фуран, $J = 3.4$), 7.39 д (1H, H^3 -фуран, $J = 3.4$), 8.02 д (2H, $\text{H}^{2,6}$ -фенил, $J = 8.8$), 8.26 д (2H, $\text{H}^{3,5}$ -фенил, $J = 8.8$), 9.62 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ_{C} , м. д.: 13.16 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 112.13 (C^4 -фуран), 112.89 (C^3 -фуран), 124.66 ($\text{C}^{3,5}$ -фенил),

124.86 (C^{2,6}-фенил), 136.10 (C¹-фенил), 136.41 (C=N), 146.51 (C⁵-фуран), 151.34 (C²-фуран), 154.03 (C⁴-фенил), 157.40 (C=O).

4-[5-(*o*-Нитрофенил)фур-2-ил]-1,2,3-селена-диазол (13). К суспензии 0.82 г (2.85 ммоль) семикарбазона 5-(*o*-нитрофенил)-2-ацетилфурана в 12.3 мл ледяной уксусной кислоты прибавляли при перемешивании 0.35 г (3.15 ммоль) диоксида селена. Полученную смесь нагревали без доступа света при 66°C в течение 6 ч. По окончании реакции добавляли 10 мл теплой воды, осадок отфильтровали и промывали теплой водой. Выход 0.75 г (82%), т. пл. 119°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 6.90 д (1H, H⁴-фуран, *J* = 3.6), 7.23 д (1H, H³-фуран, *J* = 3.6), 7.49 т (1H, H⁴-фенил, *J* = 8.0), 7.64 т (1H, H⁵-фенил, *J* = 8.0), 7.74 д (1H, H⁶-фенил, *J* = 8.0) 7.81 д (1H, H³-фенил, *J* = 8.0), 9.38 с (1H, H⁵-селенадиазол, сателлит ²*J*_{HSe} = 39.2). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 111.23 (C⁴-фуран), 111.74 (C³-фуран), 123.38 (C¹-фенил), 123.97 (C³-фенил), 128.74 (C⁴-фенил), 128.77 (C⁶-фенил), 131.93 (C⁵-фенил), 136.12 (C⁵-селенадиазол), 147.58 (C⁵-фуран), 148.78 (C²-фуран), 148.88 (C⁴-селенадиазол), 154.23 (C²-фенил). Масс-спектр, *m/z*: 321.9710 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₁₂H₇N₃O₃Se: 321.9725).

4-[5-(*m*-Нитрофенил)фур-2-ил]-1,2,3-селена-диазол (14) получали аналогично из 0.46 г (1.59 ммоль) семикарбазона 5-(*m*-нитрофенил)-2-ацетилфурана и 0.2 г (1.80 ммоль) диоксида селена. Выход 0.33 г (65%), т. пл. 127°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.01 д (1H, H⁴-фуран, *J* = 3.6), 7.28 д (1H, H³-фуран, *J* = 3.6), 7.63 т (1H, H⁵-фенил, *J* = 8.0), 8.06 д (1H, H⁶-фенил, *J* = 8.0), 8.17 д (1H, H⁴-фенил, *J* = 8.0), 8.60 с (1H, H²-фенил), 9.53 с (1H, H⁵-селенадиазол, сателлит ²*J*_{HSe} = 39.2). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 109.56 (C⁴-фуран), 111.79 (C³-фуран), 118.64 (C⁴-фенил), 122.23 (C²-фенил), 129.41 (C⁵-фенил), 129.92 (C⁶-фенил), 131.69 (C¹-фенил), 135.76 (C⁵-селенадиазол), 148.39 (C²-фуран), 148.84 (C⁵-фуран), 151.86 (C⁴-селенадиазол), 154.37 (C³-фенил). Масс-спектр, *m/z*: 321.9733 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₁₂H₇N₃O₃Se: 321.9725).

4-[5-(*p*-Нитрофенил)фур-2-ил]-1,2,3-селена-диазол (15) получали аналогично из 1.05 г (3.64 ммоль) семикарбазона 5-(*p*-нитрофенил)-2-ацетилфурана и 0.44 г (3.96 ммоль) диоксида

селена. Выход 0.9 г (77%), т. пл. 116°C. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-*d*₆), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.35 уш. д (1H, H⁴-фуран, *J* = 2.4), 7.54 уш. д (1H, H³-фуран, *J* = 2.4), 8.13 д (2H, H^{2,6}-фенил, *J* = 8.2), 8.32 д (2H, H^{3,5}-фенил, *J* = 8.2), 10.17 с (1H, H⁵-селенадиазол, сателлит ²*J*_{HSe} = 37.2). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆), δ_C, м. д.: 112.20 (C⁴-фуран), 112.88 (C³-фуран), 124.85 (C^{3,5}-фенил), 124.94 (C^{2,6}-фенил), 135.92 (C¹-фенил), 140.60 (C⁵-селенадиазол), 146.62 (C⁵-фуран), 149.31 (C²-фуран), 151.80 (C⁴-селенадиазол), 153.97 (C⁴-фенил). Масс-спектр, *m/z*: 321.9710 [*M* + H]⁺ (вычислено для C₁₂H₇N₃O₃Se: 321.9725).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 4.4697.2017/6.7) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-08-01299).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ремизов Ю.О., Певзнер Л.М., Петров М.Л. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 7. С. 1110; Remizov Yu.O., Pevzner L.M., Petrov M.L. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. N 7. P. 1402. doi 10.1134/S1070363218070095
2. Певзнер Л.М., Ремизов Ю.О., Петров М.Л. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 1. С. 67; Remizov Yu.O., Pevzner L.M., Petrov M.L. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. N 1. P. 61. doi 10.1134/S1070363215010119
3. Frimm R., Kovac J., Krutosikova A. // Chem. Zvesti. 1973. Vol. 27. N 1. P. 101.
4. Маадади Р., Певзнер Л.М., Петров М.Л. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 11. С. 1830; Maadadi R., Pevzner L.M., Petrov M.L. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. N 11. P. 21. doi 10.1134/S1070363215110110
5. Петров М.Л., Ляпунова А.Г., Андросов Д.А. // ЖОрХ. 2012. Т. 48. Вып. 1. С. 151; Petrov M.L., Lyapunova A.G., Androsov D.A. // Russ. J. Org. Chem. 2012. Vol. 48. N 1. P. 147. doi 10.1134/S1070428012010625
6. Казизина Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М: Рипол Классик, 2013. 268 с.
7. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная адсорбционная спектроскопия в органической химии / Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1974. 295 с.

Synthesis of 4-(5-Nitrophenylfur-2-yl)-1,2,3-thia- and -Selenadiazoles

V. V. Dmiterko, L. M. Pevzner*, M. L. Petrov, A. I. Ponyaev, and V. S. Zavgorodnii

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia
*e-mail: pevzner_lm@list.ru

Received December 7, 2018; revised December 7, 2018; accepted December 13, 2018

The corresponding 5-(nitrophenyl)-2-acetylfuranes were synthesized by arylation of 2-acetylfuran with *o*-, *m*- and *p*-nitrophenyldiazonium salts under the Gomberg–Bachmann reaction conditions. Their carbethoxyhydrazones cyclized to form stable 4-(5-nitrophenylfur-2-yl)-1,2,3-thiadiazoles through the Hurd–Mori reaction. When oxidized with selenium dioxide in acetic acid, semicarbazones gave similar 4-(5-nitrophenylfur-2-yl)-1,2,3-selenadiazoles. The electronic absorption spectra of the obtained hybrid heterocycles were studied. It was shown that the conjugation between the phenyl and furan rings is disrupted in *o*-nitro derivatives, and the effect of direct polar conjugation is observed in *p*-nitroderivatives, leading to a strong bathochromic shift of the absorption band. The positions of the maxima and the intensity of the absorption spectra of the compounds under study were determined by a combination of electronic and steric factors. The difference in the length of the conjugation chain due to the different positions of the nitro group in the phenyl fragment also has its effect. Replacing the thiadiazole fragment with selenadiazole leads to a slight bathochromic shift of the electronic absorption spectra.

Keywords: 2-acetylfuran, arylation, hydrazones, Hurd–Mori reaction, 1,2,3-thiadiazoles, 1,2,3-selenadiazoles