

Furánové deriváty (XI)

Príprava a absorpčné spektrá [5-(3-nitrofenyl)-2-furfurylidén]-benzoylhydrazónov a [5-(4-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov

R. FRIMM, Š. KOVÁČ, J. KOVÁČ, K. BENCZE

*Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej
Bratislava*

*Výskumný ústav hygieny práce a chorôb z povolania,
Bratislava*

Kondenzáciou hydrazidov substituovaných benzénkarboxylových kyselín s 5-(4-nitrofenyl)-2-furaldehydom, resp. 5-(3-nitrofenyl)-2-furaldehydom sa syntetizovalo 16 nových 2,5-disubstituovaných furánových derivátov. Okrem syntézy nových látok sa uvádzajú aj ich infračervené a ultrafialové spektrá.

Pri štúdiu závislosti biologickej účinnosti furánových derivátov od štruktúry ukázali sa nádejnými kondenzačné produkty acylhydrazidov s 5-nitrofuraldehydom [1—3], ako aj s inými, v polohe 5-substituovanými furaldehydmi [4, 5]. Zo skúmaných derivátov vykazovali deriváty 5-nitrofuraldehydu najvyššiu antibakteriálnu účinnosť [2].

Pretože antibakteriálna účinnosť sa zistila aj pri niektorých derivátoch 5-(4-nitrofenyl)-2-furaldehydu, sledovali sme možnosti prípravy hydrazónov 5-(4-nitrofenyl)-2-furaldehydu, ako aj izoméneho 5-(3-nitrofenyl)-2-furaldehydu z hydrazidov kyselín.

Experimentálna časť

Príprava [5-(3-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov a [5-(4-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov

0,02 mólu 5-(4-nitrofenyl)-2-furaldehydu a 450 ml etanolu [v prípade 5-(3-nitrofenyl)-2-furaldehydu 200 ml etanolu] sa v banke so spätným chladičom zahreje do bodu varu. Do vriaceho alkoholického roztoku sa pridá 0,02 mólu príslušného hydrazidu benzénkarboxylovej kyseliny. Reakčná zmes sa zahrieva na vriacom vodnom kúpeli 50 minút, pričom už počas zahrievania sa vylučuje kondenzačný produkt, ktorý sa po ochladení roztoku odsaje. Ďalšie množstvo produktu sa získa zahustením filtrátu na 150 ml.

Získaný surový produkt sa čistí kryštalizáciou v dioxáne, prípadne v etanole. V práci syntetizované látky sú označené v texte, v tabuľkách a na obr. 1 rímskymi číslicami.

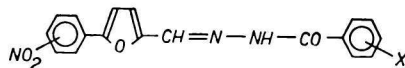
Výťažky, body topenia a výsledky elementárnej analýzy pripravených derivátov sú uvedené v tab. 1.

Infračervená spektroskopia

Infračervené spektrá syntetizovaných látok sa namerali na dvojlúčovom hranolovom spektrofotometri UR-10 Zeiss v oblasti 3600—670 cm^{-1} v nujole a v CHCl_3 . Kalibrácia prístroja na vlnčet sa vykonala na polystyrénovú fóliu o hrúbke 25 μm . Presnosť odčítania vlnčtov je 1 cm^{-1} v oblasti 1800—1300 cm^{-1} a $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ v oblasti 3600—3100 cm^{-1} .

Tabuľka 1

Prehľad [5-(3-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov a [5-(4-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov



Látka	Poloha NO ₂	Poloha X	M	B. t. °C	Analýza						Výťažok %
					% C		% H		% N		
					vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	
<i>I</i>	4-	H	335,3	271—272	64,47	64,11	3,90	3,75	12,53	12,27	88
<i>II</i>	4-	4-CH ₃	349,3	279—281	65,32	64,94	4,32	4,40	12,02	12,03	93
<i>III</i>	4-	4-OH	351,3	305—307	61,53	61,30	3,73	3,90	11,96	11,59	91
<i>IV</i>	4-	2-OH	351,3	270—272	61,53	61,21	3,73	3,70	11,96	11,94	94
<i>V</i>	4-	4-Cl	369,7	281—283	58,46	58,36	3,27	3,33	11,36	11,58	90
<i>VI</i>	4-	4-Br	414,2	278—280	52,19	52,21	2,92	2,89	10,14	10,10	90
<i>VII</i>	4-	4-I	461,2	265—267	46,87	46,48	2,62	2,84	9,11	9,05	97
<i>VIII</i>	4-	4-NO ₂	380,3	280—281	56,84	56,91	3,18	3,03	14,73	14,53	92
<i>IX</i>	3-	H	335,3	211—212	64,47	64,30	3,90	3,76	12,53	12,21	92
<i>X</i>	3-	4-CH ₃	349,3	217—218	65,32	64,93	4,32	4,28	12,02	11,78	88
<i>XI</i>	3-	4-OH	351,3	302—306	61,53	61,38	3,73	3,75	11,96	11,69	91
<i>XII</i>	3-	2-OH	351,3	264—267	61,53	61,42	3,73	3,58	11,96	11,67	94
<i>XIII</i>	3-	4-Cl	369,7	269—272	58,46	58,51	3,27	3,29	11,36	11,10	92
<i>XIV</i>	3-	4-Br	414,2	272—275	52,19	52,28	2,92	2,82	10,14	10,17	92
<i>XV</i>	3-	4-I	461,2	265—267	46,87	47,20	2,62	2,44	9,11	9,27	93
<i>XVI</i>	3-	4-NO ₂	380,3	268—270	56,84	56,71	3,18	3,06	14,73	14,70	92

Body topenia stanovené na Boetiusovom prístroji. Uvedené hodnoty nie sú korigované.

Ultrafialová spektroskopia

Ultrafialové spektrá skúmaných látok sa namerali na dvojlúčovom spektrofotometri Perkin—Elmer Model 450 v dioxáne pri koncentrácii $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l v kvetách o hrúbke 1 cm.

Výsledky a diskusia

Príslušné 5-(nitrofenyl)-2-furaldehydy sa pripravili Meerweinovou reakciou z 2-furaldehydu a z príslušnej nitrofenyldiazóniovej soli [6]. Vlastná kondenzácia sa uskutočnila v alkohole za použitia mólových pomerov reagujúcich zložiek bez kyslého katalyzátora (schéma 1).

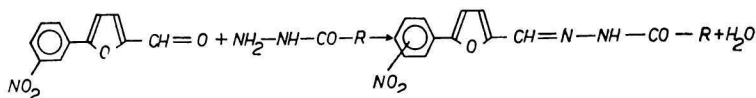
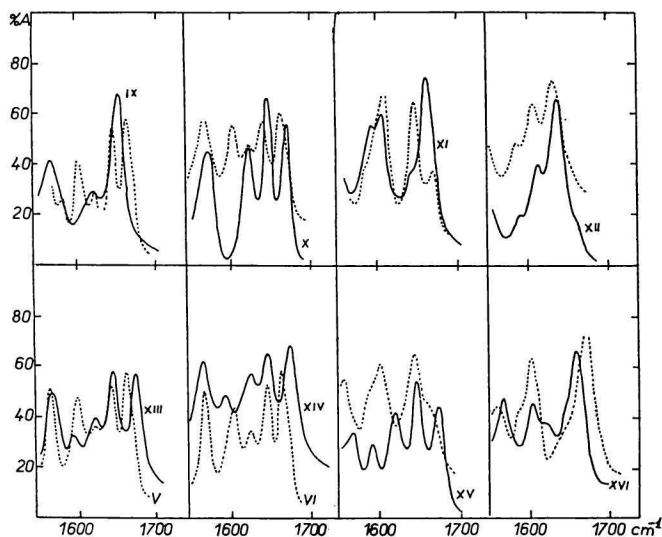


Schéma 1.

Pri kondenzácii 5-(4-nitrofenyl)-2-furaldehydu a 5-(3-nitrofenyl)-2-furaldehydu so substituovanými hydrazidmi benzénkarboxylových kyselín sa polárny efekt substituentov hydrazidickej zložky výrazne neprejavil na výťažkoch vzniknutých látok.

Z porovnania výťažkov [5-(3-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov a [5-(4-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov (tab. 1) je zrejmé, že ani poloha skupiny NO_2 na benzénovom jadre fenylfuraldehydu sa prakticky na zvýšení reaktivity karbonylovej skupiny neprejavuje.



Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrá [5-(3-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov (—) a [5-(4-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov (....) v nujole.

Tabuľka 2

Infračervené spektrálne údaje [5-(3-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov a [5-(4-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov [cm⁻¹]*

Látka	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C=C}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C=C}}$		Poznámky
<i>I</i>	1665 vs	1650 vs	1623 str	1605 s	1680 s	
<i>II</i>	1661 s	1644 s	1623 s	1604 s		1682 výst
<i>III</i>	1668 str	1645 s		1606 vs		
<i>IV</i>		1634 vs		1605 vs	1662 s	1660 výst
<i>V</i>	1665 vs	1646 vs	1625 str	1606 vs		1685 výst
<i>VI</i>	1664 vs	1642 výst	1625 str	1603 str	1680 s	
<i>VII</i>	1656 s		1625 výst	1604 s		1682 výst
<i>VIII</i>	1672 vs		1625 výst	1605 vs	1684 s	1685 výst
<i>IX</i>	1656 vs		1624 s		1680 s	1670 výst
<i>X</i>	1671 s	1645 s	1623 s		1682 s	
<i>XI</i>	1663 vs	1645 výst		1608 s		
<i>XII</i>		1638 vs		1614 s		
<i>XIII</i>	1672 vs	1646 vs	1625 str	1600 výst		
<i>XIV</i>	1672 vs	1645 vs	1622 s	1595 str		
<i>XVI</i>	1658 vs		1622 výst	1605 s		

* Hodnoty frekvencií namerané v nujole.

vs — veľmi silný, s — silný, str. — stredný, výst — výstupok.

$\tilde{\nu}_{\text{as. NO}_2}$ a $\tilde{\nu}_{\text{sym. NO}_2}$ pri látkach *I*—*VIII* 1520 a 1340 $\pm$ 2 cm⁻¹, pri látkach *IX*—*XVI* 1530 a 1360 $\pm$ 5 cm⁻¹.

$\tilde{\nu}_{\text{N-H}}$ pri všetkých látkach 3200 a 3350 cm⁻¹.

V prípade zlúčenín *IV* a *XII* ide o vnútromolekulovú vodíkovú väzbu, v ktorej skupina C=O je zapojená so skupinou OH do vodivého spojenia.

** Namerané v chloroforme (nasýtený roztok).

Syntetizované látky sú takmer nerozpustné v CCl₄, CHCl₃, slabo sú rozpustné v alkoholoch, dioxáne a v etylénglykole.

Infračervené spektrá skúmaných látok (v oblasti 1550—1750 cm⁻¹) sú uvedené na obr. 1 a frekvencie ich najcharakteristickejších skupín v tab. 2. Podľa očakávania sa frekvencie väzieb nitroskupín v prípade *p*-nitrosubstituovaných látok pozorujú pri nižších hodnotách než v prípade *m*-substituovaných látok:

p-deriváty: $\tilde{\nu}_{\text{as. NO}_2} = \sim 1520 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{s. NO}_2} = \sim 1340 \text{ cm}^{-1}$;

m-deriváty: $\tilde{\nu}_{\text{as. NO}_2} = \sim 1530 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{s. NO}_2} = \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$.

Na spektrách všetkých skúmaných látok pozorovať v oblasti 1600—1700 cm⁻¹ niekoľko pásov, prislúchajúcich frekvenciám väzieb C=C, C=N a C=O. Aj keď namerané hodnoty frekvencií väzieb C=O v nujole nie sú vhodné na presné korelácie s konštantami substituentov [8], možno tvrdiť, že vplyvom elektrónovo-akceptor-ných substituentov (obzvlášť skupiny NO₂) dochádza k zvýšeniu hodnôt vo frekvenciách (I. pás amidov) $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ (tab. 2). Situácia je navyše veľmi komplikovaná tým, že pri podmienkach merania infračervených spektier sú látky v dôsledku prítomnosti polárnych skupín asociované vo väčšie agregáty, takže na spektrách pozorovať len pásy asociovaných karbonylových skupín.

Dalej sa na infračervených spektrách skúmaných látok prejavuje aj prekrývanie

pásov frekvencií väzieb C=O a C=N (zlúčeniny VI, VII, VIII, IX, XI, XVI; tab. 2, obr. 1).

V chloroforme (nasýtený roztok) dochádza k posunu pásu frekvencií väzieb C=O k vyšším hodnotám, čo je v súlade s údajmi v literatúre [9].

Prítomnosť dvoch širokých pásov v oblasti 3400–3100 cm⁻¹ na spektrách skúmaných látok poukazuje na to, že ide o zmesi *cis*-foriem a *trans*-foriem [10], ktoré sa nepodarilo oddeliť (schéma 2).

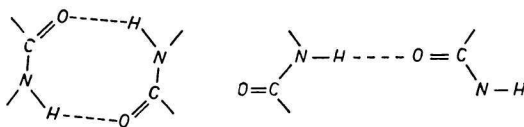


Schéma 2.

I. *cis*-forma ($\bar{\nu}_{\text{N-H}} = 3200 \text{ cm}^{-1}$); II. *trans*-forma ($\bar{\nu}_{\text{N-H}} = 3350 \text{ cm}^{-1}$).

Tabuľka 3

Ultrafialové spektrálne údaje [5-(3-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov
a [5-(4-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov

Látka	λ_{max} [nm]	log ϵ	λ_{max} [nm]	log ϵ	λ_{max} [nm]	log ϵ
I	373,2	4,86	305,3	4,14		
II	389,9	4,44	317,7	4,07		
III	382,2	4,39	300	4,28	250,7	4,27
IV	383,9	4,38	331,3	4,14		
V	384,0	4,52	310	4,10		
VI	376,8	4,41			286,8	4,30
VII	380,3	4,44	296,9	4,11	279,5	4,12
VIII	387,0	4,52	320,4	4,05	296,5	4,07
IX	344,0	4,44	268,6	4,06		
X	345,0	4,47				
XI	345,0	4,57	260,5	4,42		
XII	353,2	4,57	256,6	4,25		
XIII	346,2	4,22				
XIV	346,2	4,53				
XV	344,3	4,70				
XVI	349,8	4,40	253,3	4,34		

Hodnoty λ_{max} namerané v dioxáne; hrúbka kyvety 1,0 cm; koncentrácia 1 · 10⁻⁴ až 5 · 10⁻⁵ mol/l.

Ultrafialové spektrálne údaje skúmaných látok sú uvedené v tab. 3, z ktorej vidieť, že λ_{max} pri najvyššej pozorovanej vlnovej dĺžke je v prípade *p*-derivátov pri väčších vlnových dĺžkach než v prípade *m*-derivátov. Túto skutočnosť možno vysvetliť tým, že pri *p*-derivátoch sa v dôsledku uplatnenia —M efektu nitroskupiny predlžuje konjugovaný systém, kým pri *m*-derivátoch je to pochopiteľne nemožné.

Ďakujeme doc. Ing. O. Liškovi, CSc., za vykonanie elementárnych analýz a G. Krchňákovkej za nameranie infračervených spektier.

ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА (XI)
ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
[5-(3-НИТРОФЕНИЛ)-2-ФУРФУРИЛИДЕН]-
и [5-(4-НИТРОФЕНИЛ)-2-ФУРФУРИЛИДЕН]-БЕНЗОИЛГИДРАЗОНОВ

Р. Фримм, Ш. Ковач, Я. Ковач, К. Бенце

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Научно-исследовательский институт гигиены труда и профессиональных заболеваний,
Братислава

Конденсацией гидразидов замещенных бензолкарбоновых кислот с 5-(4-нитрофенил)-2-фуралдегидом или 5-(3-нитрофенил)-2-фуралдегидом было синтезировано 16 новых 2,5-дизамещенных производных фурана: [5-(4-нитрофенил)-2-фурфурилиден]- и [5-(3-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-бензоилгидразон; [5-(4-нитрофенил)-2-фурфурилиден]- и [5-(3-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-4'-метилбензоилгидразон; [5-(4-нитрофенил)-2-фурфурилиден]- и [5-(3-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-4'-гидроксibenзоилгидразон; [5-(4-нитрофенил)-2-фурфурилиден]- и [5-(3-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-2'-гидроксibenзоилгидразон; [5-(4-нитрофенил)-2-фурфурилиден]- и [5-(3-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-4'-хлорбензоилгидразон; [5-(4-нитрофенил)-2-фурфурилиден]- и [5-(3-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-4'-бромбензоилгидразон; [5-(4-нитрофенил)-2-фурфурилиден]- и [5-(3-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-4'-иодбензоилгидразон; [5-(4-нитрофенил)-2-фурфурилиден]- и [5-(3-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-4'-нитробензоилгидразон.

В работе объясняются инфракрасные и ультрафиолетовые спектры синтезированных веществ.

Перевел М. Федорюк

FURAN DERIVATIVES (XI)
THE SYNTHESIS AND ABSORPTION SPECTRA OF
[5-(3-NITROPHENYL)-2-FURFURYLIDENE]
AND [5-(4-NITROPHENYL)-2-FURFURYLIDENE]BENZOYLHYDRAZONES

R. Frimm, Š. Kováč, J. Kováč, K. Bencze

Department of Organic Chemistry, Slovak Technical University,
Bratislava

Research Institute of Industrial Hygiene and Occupational Diseases,
Bratislava

Sixteen new furan-2,5-disubstituted derivatives were synthesised by condensation of monosubstituted benzenecarboxylic acid hydrazides with 5-(4-nitrophenyl)-2-furaldehyde and 5-(3-nitrophenyl)-2-furaldehyde, respectively, in ethanol: [5-(4-nitrophenyl)-2-furfurylidene] and [5-(3-nitrophenyl)-2-furfurylidene]benzoylhydrazones; [5-(4-nitrophenyl)-2-furfurylidene] and [5-(3-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-4'-methylbenzoylhydrazones; [5-(4-nitrophenyl)-2-furfurylidene] and [5-(3-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-4'-hydroxybenzoylhydrazones; [5-(4-nitrophenyl)-2-furfurylidene] and [5-(3-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-2'-hydroxybenzoylhydrazones; [5-(4-nitrophenyl)-2-furfurylidene] and [5-(3-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-4'-chlorobenzoylhydrazones; [5-(4-nitrophenyl)-2-furfurylidene] and [5-(3-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-4'-bromobenzoylhydrazones; [5-(4-nitrophenyl)-2-furfurylidene] and [5-(3-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-4'-iodobenzoylhydrazones; [5-(4-nitrophenyl)-2-furfurylidene] and [5-(3-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-4'-nitrobenzoylhydrazones.

nyl)-2-furfurylidene]-4'-chlorobenzoylhydrazones; [5-(4-nitrophenyl)-2-furfurylidene] and [5-(3-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-4'-bromobenzoylhydrazones; [5-(4-nitrophenyl)-2-furfurylidene] and [5-(3-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-4'-iodobenzoylhydrazones; [5-(4-nitrophenyl)-2-furfurylidene] and [5-(3-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-4'-nitrobenzoylhydrazones.

The synthesis of the title compounds is described and their ultra-violet and infra-red spectra are discussed.

Translated by Š. Kováč

LITERATÚRA

1. Saikachi H., Aramaki A., Aoki T., *Pharm. Bull. Tokyo* **3**, 194 (1955).
2. Želiazkov L., Zikolova S., *Farmacija (Sofia)* **10**, 11 (1960).
3. Kožucharov P., Harisanova T., *Farmacija (Sofia)* **15**, 492 (1965).
4. Swirska A., *Acta Polon. Pharm.* **19**, 549 (1962).
5. Ivanov C., Sankov L., *Godišník Chim.-technol. inst.* **7**, 231 (1960).
6. Frimm R., Kováč J., Jurášek A., *Sborník prác Chemickotechnologickej fakulty SVŠT*, 35. Bratislava 1967.
7. Frimm R., *Kandidátska dizertačná práca*. Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Bratislava 1967.
8. Richards R. E., Thompson H. W., *J. Chem. Soc.* **1947**, 1248.
9. Klemperer W., Cronyn M. W., Maki A. M., Pimentel G. C., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5846 (1954).
10. Darmon S. E., Sutherland H. W., *Nature* **164**, 440 (1949).

Do redakcie došlo 8. 3. 1967

V revidovanej podobe 29. 11. 1967

Adresa autorov:

Ing. Richard Frimm, CSc., doc. Ing. Dr. Štefan Kováč, CSc., doc. Ing. Jaroslav Kováč, CSc., Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.

Ing. Koloman Bencze, CSc., Výskumný ústav hygieny práce a chorôb z povolania, Bratislava, Dukelská 20.