

Benzimidazoly (III) Príprava a infračervené absorpčné spektrá 1-aryl-2-metyl-5-substituovaných benzimidazolov

R. KADA, A. JURÁŠEK

*Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Venované akademikovi Jozefovi Vašátkovi k 70. narodeninám

Cyklizáciu 2-amino-4-nitro-4'-X-difenylamínov acetanhydridom v prostredí 4N kyseliny soľnej pripravila sa séria 1-(4'-X-fenyl)-2-metyl-5-nitrobenzimidazolov; X = H, CH₃, Cl, Br, I, OCH₃, OC₂H₅, SC₂H₅, N(C₂H₅)₂. Redukciou týchto látok chloridom cínatým a chlorovodíkom v ladevej kyseline octovej sa získali zodpovedajúce 5-aminoderiváty. Interpretujú sa infračervené absorpčné spektrá v oblasti 1800—1200 cm⁻¹ pri 5-nitrobenzimidazoloch a v oblasti 3500—1200 cm⁻¹ pri 5-aminoderivátoch.

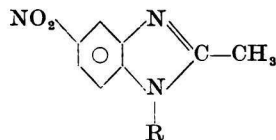
V predchádzajúcich prácach sme opísali syntézu 1-aryl-5-nitrobenzimidazolov a 1-aryl-5-aminobenzimidazolov [1] a ich infračervené absorpčné spektrá [2]. Za účelom štúdia vlastností derivátov benzimidazolu syntetizovala sa séria 1-(4-X-fenyl)-2-metyl-5-nitrobenzimidazolov a 1-(4-X-fenyl)-2-metyl-5-aminobenzimidazolov, t. j. deriváty, pri ktorých je vodík v polohe 2 benzimidazolu substituovaný metylovou skupinou.

Z nitroderivátov tohto typu sa v literatúre opisuje 1-fenyl-2-metyl-5-nitrobenzimidazol [3, 4], 1-(4-chlórfenyl)-2-metyl-5-nitrobenzimidazol [5] a 1-(4-hydroxyfenyl)-2-metyl-5-nitrobenzimidazol [6], z aminoderivátov 1-fenyl-2-metyl-5-aminobenzimidazol a 1-(4-chlórfenyl)-2-metyl-5-aminobenzimidazol [3 — 5]. Z týchto, ako aj z našich predchádzajúcich prác vyplýva, že najvýhodnejšou metódou syntézy uvedených látok je cyklizácia 2-amino-4-nitro-4'-X-difenylamínov karboxylovými kyselinami v prostredí 4N kyseliny soľnej [1, 2, 4]. Potrebné 2-amino-4-nitro-4'-X-difenylamíny sa získali kondenzáciou 2,4-dinitrochlórbenzenu s aromatickými amínmi v etanole za prítomnosti ekvimolárneho množstva bezvodého octanu sodného a nasledujúcou parciálnou redukcíou nitroskupiny v o-polohe sírovodíkom v amoniakálno-alkoholickom prostredí [1, 2]. Príprava 5-nitrobenzimidazolov a ich redukcia na zodpovedajúce 5-aminoderiváty sa uskutočnila za tých istých podmienok ako syntéza 1-aryl-5-nitrobenzimidazolov a 1-aryl-5-aminobenzimidazolov [1, 2].

Spektrálne meranie

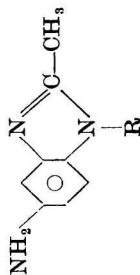
Infračervené absorpčné spektrá syntetizovaných látok sa namerali na dvojlúčovom spektrofotometri UR-10 Zeiss v chloroforme. Použitý chloroform (p. a.) sa zbavil etanolu prepustením 2 krát cez kolónu naplnenú modrým silikagélom. Čistota látok sa stanovila

Tabuľka 1



Číslo	R	Sumárny vzorec	M	B. t. (°C) zistený	B. t. (°C) podľa literatúry	Výťažok (%)	Vypočítané (%)			Zistené (%)		
							C	H	N	C	H	N
1	C ₆ H ₅	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₂	253,26	171—172 (etanol)	170—171 (etanol)	72	—	—	—	—	—	—
2	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₂	267,29	145—146 (benzén)	—	71	67,42	4,90	15,72	67,39	4,85	15,61
3	4-ClC ₆ H ₄	C ₁₃ H ₁₀ ClN ₃ O ₂	287,70	210 (etanol)	210 (etanol)	65	—	—	—	—	—	—
4	4-BrC ₆ H ₄	C ₁₄ H ₁₀ BrN ₃ O ₂	332,14	235 (kyselina octová)	—	67	50,63	3,03	12,65	50,45	2,94	12,51
5	4-IC ₆ H ₄	C ₁₄ H ₁₀ IN ₃ O ₂	379,15	257 (kyselina octová)	—	69	44,47	2,66	11,11	44,32	2,59	10,98
6	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₃	283,29	147 (benzén)	—	76	63,94	4,62	14,83	63,70	4,54	14,72
7	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₂	297,32	170 (etanol)	—	75	64,63	5,08	14,13	64,51	5,17	13,96
8	4-C ₂ H ₅ SC ₆ H ₄	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₂ S	313,38	140 (etanol)	—	71	61,33	4,82	13,41	61,09	4,76	13,38
9	4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₄	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₂	324,39	144—145 (etanol)	—	68	66,64	6,21	17,27	66,42	6,08	17,11
10	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₂	267,29	149—150 (etanol)	148—150	54	—	—	—	—	—	—

Tabulka 2



Číslo	R	Sumární vzorec	M	B. t. (°C) zistený	B. t. (°C) podľa literatúry	Výta- žok (%)	Vypočítané (%)			Zistené (%)		
							C	H	N	C	H	N
1	C ₆ H ₅	C ₁₄ H ₁₃ N ₃	223,27	148—149 (benzén)	145—146 (benzén)	62	—	—	—	—	—	—
2	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₁₅ H ₁₆ N ₃	237,30	167 (benzén)	—	65	75,92	6,37	17,70	75,90	6,40	17,58
3	4-ClC ₆ H ₄	C ₁₄ H ₁₃ ClN ₃	257,73	170—171 (benzén)	171 (benzén)	61	—	—	—	—	—	—
4	4-BrC ₆ H ₄	C ₁₄ H ₁₃ BrN ₃	302,17	182 (benzén)	—	59	55,32	4,00	13,90	55,54	4,06	13,68
5	4-IC ₆ H ₄	C ₁₄ H ₁₂ IN ₃	349,17	193 (benzén)	—	57	48,16	3,46	12,03	47,89	3,35	12,25
6	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₁₅ H ₁₆ N ₃ O	253,30	165 (benzén)	—	54	71,12	5,96	16,58	70,88	5,81	16,52
7	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O	267,32	173 (benzén)	—	67	71,88	6,40	15,72	72,07	6,28	15,95
8	4-C ₂ H ₅ SC ₆ H ₄	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ S	283,40	117—118 (benzén)	—	54	67,78	6,04	14,82	67,63	5,96	14,82
9	4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₄	C ₁₈ H ₂₂ N ₄	294,40	180—181 (benzén)	—	63	73,43	7,53	18,69	73,55	7,37	18,38
10	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₁₅ H ₁₆ N ₃	237,30	117 (benzén)	—	59	75,92	6,37	17,70	75,68	6,50	17,48

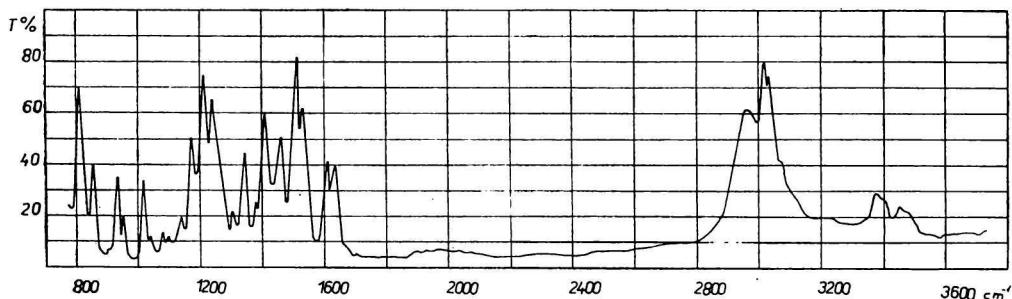
elementárnou analýzou a bodom topenia. Prístroj sa kalibroval na polystyrénovú fóliu; presnosť odčítania frekvencií je $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Pri nitrobenzimidazoloch sa merania vykonali v kyvetách z KBr o hrúbke 0,427 mm; koncentrácia látok bola 0,025 M. Pri aminobenzimidazoloch sa použili kyvety z NaCl o hrúbke 0,18 mm, pričom koncentrácia v oblasti 3500—2000 cm^{-1} bola 0,2 M a v oblasti 2000—1200 cm^{-1} 0,1 M.

Výsledky a diskusia

Syntetizované 1-(4-X-fenyl)-2-metyl-5-nitrobenzimidazoly a 1-(4-X-fenyl)-2-metyl-5-aminobenzimidazoly, ich fyzikálne konštanty a elementárne analýzy sú uvedené v tab. 1 a 2.

Z derivátov uvedených v tab. 1 sú v literatúre opísané látky 1, 3 a 10, ostatné sme syntetizovali v našej práci. Nitrobenzimidazoly sa syntetizovali cyklizáciou 2-amino-4-nitro-4'-X-difenylamínov acetanhydridom v prostredí 4 N kyseliny solnej, pričom výťažky sa pohybujú v rozmedzí 65—76 %. Sú to biele až žltó sfarbené kryštalické látky s ostrým bodom topenia. Redukcia 5-nitrobenzimidazolov na 5-aminoderiváty sa uskutočnila chloridom cínatým a chlorovodíkom v prostredí ľadovej kyseliny octovej s výťažkami 55 až 67 %. 1-(4-X-Fenyl)-2-metyl-5-aminobenzimidazoly sú biele kryštalické látky s ostrým bodom topenia. Ako sme uviedli v práci [1], všetky 1-aryl-5-aminobenzimidazoly vytvárajú s vodou hydráty, ktorých body topenia ležia pod 100 °C, t. j. podstatne nižšie než body topenia bezvodých látok. Je zaujímavé, že všetky 1-aryl-5-aminobenzimidazoly substituované v polohe 2 metylovou skupinou na rozdiel od predehádzajúcich netvorja hydráty.

I keď sa dosiaľ infračervené absorpčné spektrá benzimidazolových derivátov systematicky málo študovali, zaoberali sa touto problematikou D. G. O'Sullivan [7], K. J. Morgan [8] a niektorí iní autori [9—11]. Z týchto prác vyplýva, že pre kondenzované aromatické systémy typu benzimidazolov sú charakteristické pásy v blízkosti 1620, 1600 a 1500 cm^{-1} pri derivátoch ne-



Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrum 1-fenyl-2-metyl-5-aminobenzimidazolu.

Kyveta z NaCl 0,18 mm; oblasť 3500—2000 cm^{-1} 0,2 M; oblasť 2000—700 cm^{-1} 0,1 M roztok v CHCl_3 .

substituovaných v päťčlánkovom heterocykle. Pri substituovaných derivátoch sa objavuje ďalší pás v blízkosti 1550 cm^{-1} . Okrem týchto pásov sa v infračervených absorpčných spektrách takýchto systémov objavujú ďalšie pásy v oblasti $1460, 1390, 1310$ a 1200 cm^{-1} , ako aj pri nižších frekvenciách.

Na obr. 1 je uvedené infračervené absorpčné spektrum 1-fenyl-2-metyl-5-aminobenzimidazolu. Frekvencie väzieb skúmaných látok sú v tab. 3 a 4.

Tabuľka 3
Frekvencie väzieb 1-(4-X-fenyl)-2-metyl-5-nitrobenzimidazolov [cm^{-1}]

1	H	1624	1603	1532	1507	1472	1397	1352	1318
2	CH_3	1623	1604	1530	—	1473	1398	1351	1319
3	Cl	1625	1603	1532	1504	1473	1397	1351	1317
4	Br	1621	1602	1531	1497	1471	1398	1351	1317
5	I	1621	1600	1532	1498	1472	1396	1350	1316
6	OCH_3	1623	1595	1524	—	1473	1400	1351	1318
7	OC_2H_5	1624	1594	1523	—	1482	1402	1351	1317
8	SC_2H_5	1622	1602	1532	1503	1473	1400	1352	1318
9	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1620	—	1532	—	1474	1395	1350	1318
10	benzyl	1625	1604	1534	1504	1480	1395	1351	1307

Tabuľka 4
Frekvencie väzieb 1-(4-X-fenyl)-2-metyl-5-aminobenzimidazolov [cm^{-1}]

1	H	3450	3375	1638	1607	1530	1510	1458	1404	1342	1308	1240	1212
2	CH_3	3452	3375	1634	1603	1528	1501	1460	1408	1342	1308	1233	1213
3	Cl	3450	3375	1630	1603	1530	1506	1460	1405	1340	1310	1238	1212
4	Br	3452	3378	1635	1602	1531	1503	1460	1404	1340	1310	1239	1213
5	I	3450	3376	1635	1600	1530	1502	1460	1404	1340	1310	1234	1220
6	OCH_3	3448	3374	1624	1605	1527	1501	1462	1408	1342	1302	1238	1213
7	OC_2H_5	3448	3375	1624	1605	1525	1500	1458	1410	1340	1310	1234	1218
8	SC_2H_5	3448	3373	1626	1602	1528	1508	1460	1405	1342	1306	1240	1216
9	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	3448	3372	1624	1605	1533	1500	1460	1403	1342	1308	1235	1208
10	benzyl	3448	3378	1638	1610	1528	1504	1458	1412	1345	1310	1240	1214

Ako vyplýva z tab. 3 a 4, na spektrách všetkých skúmaných látok sa objavujú v oblasti $1638\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ stredne silné pásy, ktoré podobne ako absorpčné pásy strednej intenzity pri $1610\text{--}1594\text{ cm}^{-1}$ a silné pásy pri 1510 až 1497 cm^{-1} prináležia valenčným vibráciám väzieb $\text{C}=\text{C}$ a $\text{C}=\text{N}$. Z tab. 4 vidieť, že absorpčné pásy v oblasti $1638\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ sú pri 5-nitrobenzimidazoloch v porovnaní s 5-aminobenzimidazolmi posunuté vo väčšine prípadov k vyšším frekvenciám. Pri aminoderivátoch a nitroderivátoch 6, 7 a 8 (tab. 3 a 4) sa v tejto oblasti objavuje polohou stabilný pás pri 1623 cm^{-1} . Pri tej istej frekvencii sa na spektrách pozoruje pás aj pri analogických derivátoch 1-(4-X-fenyl)-5-nitrobenzimidazolov (kde $\text{X} = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{SC}_2\text{H}_5$) [2]. Pri 5-nitrobenzimidazoloch 2, 6, 7 a 9 (tab. 3) absorpčný pás v oblasti 1510 až

1497 cm^{-1} sa nepozoruje. Pravdepodobne tento pás splýva s ďalším absorpčným pásom v oblasti 1534—1523 cm^{-1} vo veľmi intenzívny široký pás. Tieto pásy možno prisúdiť jednak asymetrickým valenčným vibráciám skupiny NO_2 [12], jednak valenčným vibráciám skupín $\text{C}=\text{C}$, resp. $\text{C}=\text{N}$ (ako to vidieť z porovnania tab. 3 a 4 a obr. 1). Obdobne absorpčné pásy 5-nitrobenzimidazolov pri 1351 cm^{-1} zodpovedajú symetrickým valenčným vibráciám skupiny NO_2 [13] a prekrývajú sa s ďalšími pásmi, ktoré ležia v tejto oblasti (tab. 4). Na spektrách všetkých látok sa objavujú pásy v oblasti 1482 až 1458, 1412—1395, 1319—1306, 1240—1233, 1220—1208 cm^{-1} , čo je v súlade s údajmi K. J. Morgana [8]. Pri väčšine 5-nitrobenzimidazolov sa v oblasti pod 1300 cm^{-1} pozoruje veľmi široký absorpčný pás.

Pri sérii 5-aminobenzimidazolov (tab. 4) absorpčný pás zodpovedajúci asymetrickým valenčným vibráciám NH sa objavuje pri 3450 cm^{-1} a absorpčný pás zodpovedajúci symetrickým valenčným vibráciám NH pri 3375 cm^{-1} .

Ďakujeme Ing. C. Peciarovi z Chemického ústavu SAV za elementárne analýzy a prom. chem. E. Solčániovej za nameranie infračervených spektier.

БЕНЗИМИДАЗОЛЫ (III)
ПОЛУЧЕНИЕ И ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
1-АРИЛ-2-МЕТИЛ-5-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Р. Када, А. Юрашек

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

В работе описано получение 1-(4- X -фенил)-2-метил-5-нитро- и 1-(4- X -фенил)-2-метил-5-аминобензимидазолов, где $X = \text{CH}_3, \text{Br}, \text{I}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{SC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Кроме того также был новосинтезирован 1-бензил-2-метил-5-аминобензимидазол. Объясняются инфракрасные спектры поглощения ряда 1-(4- X -фенил)-2-метил-5-нитробензимидазолов в области 1800 — 1200 cm^{-1} и ряда 1-(4- X -фенил)-2-метил-5-аминобензимидазолов в области 3500 — 1200 cm^{-1} , где $X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{SC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и 1-бензилпроизводных.

Preložil M. Fedoroňko

BENZIMIDAZOLES (III)
THE SYNTHESIS AND INFRA-RED SPECTRA
OF 1-ARYL-2-METHYL-5-SUBSTITUTED BENZIMIDAZOLES

R. Kada, A. Jurášek

Department of Organic Chemistry, Slovak Technical University,
Bratislava

The synthesis of 1-(4- X -phenyl)-2-methyl-5-nitro and 1-(4- X -phenyl)-2-methyl-5-aminobenzimidazoles, where $X = \text{CH}_3, \text{Br}, \text{I}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{SC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ is described in the presented paper. Besides the compounds mentioned, 1-benzyl-2-methyl-

-5-aminobenzimidazole was newly synthesised. The infra-red spectra of the series 1-(4-X-phenyl)-2-methyl-5-nitrobenzimidazoles in the region of 1800—1200 cm^{-1} , 1-(4-X-phenyl)-2-methyl-5-aminobenzimidazoles in the region of 3500—1200 cm^{-1} , where X = H, CH_3 , Cl, Br, I, OCH_3 , OC_2H_5 , SC_2H_5 , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ and 1-benzyl derivatives are interpreted.

Preložil I. Kompíš

LITERATÚRA

1. Kada R., Hulka A., Jurášek A., Štetinová J., *Chem. zvesti* **20**, 550 (1966).
2. Kada R., Jurášek A., Kováč J., *Sborník prác Chemickotechnologickej fakulty SVŠT*, Bratislava 1966.
3. Walther R., Kessler A., *J. prakt. Chem.* [2] **74**, 193 (1906).
4. Phillips M. A., *J. Chem. Soc.* **1929**, 2822.
5. Fries K., *Ann.* **454**, 204 (1927).
6. Nem. pat. 175 829; *Chem. Zentr.* **1906 II**, 1798.
7. O'Sullivan D. G., *J. Chem. Soc.* **1960**, 3278.
8. Morgan K. J., *J. Chem. Soc.* **1961**, 2343.
9. Rabiger D. J., Joullié M. M., *J. Chem. Soc.* **1964**, 915.
10. O'Sullivan D. G., *Spectrochim. Acta* **16**, 762 (1960).
11. Rabiger D. G., Joullié M. M., *J. Org. Chem.* **29**, 476 (1964).
12. Francel R. Y., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1265 (1952).
13. Lothrop W. C., Handrick G. R., Hainer R. M., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3581 (1951).

Do redakcie došlo 17. 6. 1966

Adresa autorov:

Ing. Rudolf Kada, Ing. Adolf Jurášek, CSc., Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska I.