

Furánové deriváty (IX)

5-Substituované furfurylidénaminometylderiváty furánu

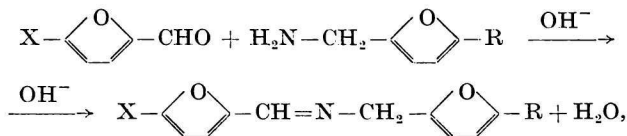
P. KRKOŠKA, J. KOVÁČ

*Katedra chemickej technológie dreva, celulózy a papiera
a Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

V práci sa uvádza príprava azometínov kondenzáciou 5-substituovaných derivátov 2-furaldehydu s aminometylfuránom a etylovým esterom kyseliny 5-aminometyl-2-furánkarboxylovej. Interpretujú sa infračervené absorpčné spektrá syntetizovaných azometínov.

Prevažná časť biologicky účinných nitrofuránových derivátov sú zlúčeniny, v ktorých je na furánové jadro viazaná azometínová skupina $>C=N-$ [1, 2]. V literatúre sa uvádza veľký počet azometínov odvodených prevažne od 5-nitro-2-furaldehydu a aromatických [3—5] a heteroaromatických aminov [6—10]. Dosiaľ sa nesledovali deriváty, ktoré majú azometínovú väzbu umiestnenú medzi dvoma furánovými jadrami, čo súvisí s ťažkou dostupnosťou aminoderivátov furánu.

V predkladanej práci sa rieši príprava azometínov kondenzáciou 5-substituovaných 2-furaldehydov s 2-aminometylfuránom a etylovým esterom kyseliny 5-aminometyl-2-furánkarboxylovej:



kde X = H, CH₃, Cl, Br, I, CH₃OOC, NO₂,

R = H, COOC₂H₅.

Uvádzaný typ azometínov je zaujímavý tým, že má π, π konjugáciu obidvoch furánových jadier prerušenú skupinou $-\text{CH}_2-$.

Experimentálna časť

Etylový ester kyseliny 5-aminometyl-2-furánkarboxylovej sa pripravil Delephinovou reakciou z etylového esteru kyseliny 5-chlórmetyl-2-furánkarboxylovej a hexametyléntetramínu [11]. 5-Substituované deriváty 2-furaldehydu (5-metyl-, 5-chlór-, 5-bróm-, 5-jód-, 5-karboxymetyl- a 5-nitro-) sa pripravili podľa návodov uvedených v literatúre [12—17].

Príprava azometínov

Roztok 0,01 mólu 5-substituovaného 2-furaldehydu v 20 ml éteru sa ochladil tuhým kyslíčnikom uhlíčitým na -20°C a pridal sa za miešania do roztoku 0,011 mólu amínu v 20 ml éteru ochladeného na -20°C . Za miešania a chladenia sa pridal 2—3 kvapky nasýteného alkoholického roztoku hydroxidu draselného. Po skončení reakcie sa chladenie prerušilo a teplota zmesi sa nechala vystúpiť na teplotu laboratória. Do zmesi sa pridal

rovnaký objem petroléru a zmes sa chladila tuhým kyslíčnikom uhlíčitým za súčasného miešania až do vylúčenia zrazeniny. Zrazenina sa za chladu odsala cez filtračný kelímok S₂ a na kelímku sa premýla zmesou éteru a petroléru a prekryštalizovala sa zo zmesi éter—petroléter za použitia aktívneho uhlia do konštantného bodu topenia

5-Nitro-2-furaldehyd sa s uvedenými amínmi kondenzoval podľa uvedeného všeobecného návodu bez použitia katalyzátora.

Syntetizované azometíny sú tuhé jemnokryštalické látky bielej farby, dobre rozpustné v bežných organických rozpúšťadlách, nerozpustné v petroléteri. Ich štruktúrne vzorce, chemické zloženie a body topenia uvádzame v tab. 1.

Tabuľka 1

Prehľad pripravených azometínov typu $X-\text{C}_5\text{H}_4\text{O}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{O}-\text{R}$

Číslo	X	R	Sumárny vzorec	M	Výťažok %	Bod topenia °C Kofler	Vypočítané (%)			Zistené (%)		
							C	H	N	C	H	N
1	H	H	C ₁₀ H ₈ NO ₂	175,18	90	37	68,56	5,17	7,99	69,07	5,28	8,22
2	CH ₃		C ₁₁ H ₁₁ NO ₂	189,20	88	58	69,82	5,86	7,40	70,17	5,83	7,03
3	Cl		C ₁₀ H ₇ ClNO ₂	209,62	85	38	57,29	3,84	6,68	57,40	3,52	6,45
4	Br		C ₁₀ H ₇ BrNO ₂	254,08	86	62	47,26	3,17	5,54	47,34	2,98	5,79
5	I		C ₁₀ H ₇ INO ₂	301,08	92	81	39,88	2,78	4,65	40,30	2,83	4,68
6	CH ₃ OOC		C ₁₂ H ₁₁ NO ₄	233,20	91	53	61,80	4,75	6,00	62,12	4,82	5,92
7	O ₂ N		C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₄	220,18	84	85—86	54,54	3,63	12,72	54,12	3,45	12,56
8	H	COOC ₂ H ₅	C ₁₃ H ₁₂ NO ₄	247,25	89	30	63,14	5,29	5,66	63,82	5,35	5,82
9	CH ₃		C ₁₄ H ₁₄ NO ₄	261,26	85	56	64,35	5,78	5,35	64,25	5,76	5,62
10	Cl		C ₁₃ H ₁₂ ClNO ₄	281,69	91	68	55,42	4,29	4,97	55,54	4,44	5,22
11	Br		C ₁₃ H ₁₂ BrNO ₄	326,15	93	70	47,87	3,70	4,29	48,22	3,89	4,47
12	I		C ₁₃ H ₁₂ INO ₄	373,14	93	62	41,84	3,24	3,75	42,02	3,18	3,84
13	CH ₃ OOC		C ₁₅ H ₁₄ NO ₆	305,27	90	57	59,01	4,95	4,58	58,92	4,80	4,71
14	O ₂ N		C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₆	292,242	86	77	53,42	4,13	9,58	53,15	4,24	9,91

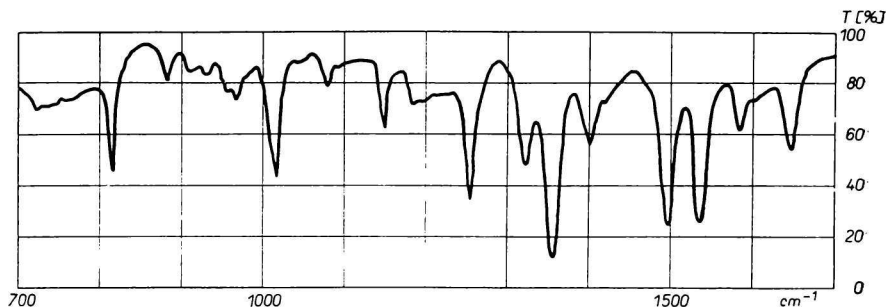
Tabuľka 2

Charakteristické frekvencie azometínov $X-\text{C}_5\text{H}_4\text{O}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{O}-\text{R}$

Číslo	X	R	$\bar{\nu}$	$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ [cm ⁻¹]
1	H	H	1654	1021
2	CH ₃	H	1651	1026
3	Cl	H	1655	1020
4	Br	H	1653	1020
5	I	H	1653	1020
6	CH ₃ OOC	H	1650	1020
7	O ₂ N	H	1650	1020
8	CH ₃	COOC ₂ H ₅	1650	1024
9	Cl	COOC ₂ H ₅	1653	1021
10	Br	COOC ₂ H ₅	1653	1022
11	I	COOC ₂ H ₅	1653	1020
12	CH ₃ OOC	COOC ₂ H ₅	1653	1021
13	O ₂ N	COOC ₂ H ₅	1652	1023

Spektrálne meranie

Infračervené absorpčné spektrá azometínov sa namerali na dvojlúčovom spektrofotometri UR-10 Zeiss. Ako rozpúšťadlo sa použil chloroform. Koncentrácia látky bola 0,025 M. Spektrá sa namerali v kvetách z KBr o hrúbke 0,427 mm v oblasti 1800 až 700 cm^{-1} . Charakteristické frekvencie sú uvedené v tab. 2 a typické infračervené spektrum je znázornené na obr. 1.



Obr. 1. Infračervené spektrum 2-(5-nitrofurfurylidénaminometyl)furánu.

Výsledky a diskusia

Pri syntéze uvádzaných azometínov reagujú spolu dve málo stále furánové zlúčeniny. V priebehu reakcie v podmienkach Schiffovej kondenzácie dochádza k živičnateniu reakčnej zmesi. Zistili sme, že reakciu možno uskutočniť pri znížených teplotách pod $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, pričom výťažok surového produktu je okolo 90 % teoretického množstva.

Pripravené azometíny sú málo stále zlúčeniny. Státím a najmä účinkom svetla a vlhkosti sa menia na lepkavú tmavú masu. Viacnásobne prekryštalizované azometíny v priebehu jedného mesiaca v uzavretej nádobe zoživičnateli.

Sledované azometíny majú absorpčný pás $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$ pri 1655–1650 cm^{-1} . Poloha tohto pásu je málo ovplyvňovaná charakterom elektrónodónnych a elektrónakceptórnych substituentov. V porovnaní s aromatickými Schiffovými zásadami (1630 až 1613 cm^{-1} [18]) a furfurylazínom (1635 cm^{-1} [19]) je poloha $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$ značne posunutá k vyšším frekvenciám. Absorpčný pás skeletálnych vibrácií furánového kruhu majú azometíny pri 1024–1020 cm^{-1} . Východiskové aminy majú tento pás pri 1012 cm^{-1} (2-aminofurán) a 1019 cm^{-1} (etylový ester kyseliny 5-aminometyl-2-furánkarboxylovej). V oblasti deformačných $\tilde{\nu}_{\text{C}-\text{H}}$ mimo roviny kruhu majú azometíny 1–7 (tab. 2) pás pri 888–886 cm^{-1} , ktorý je charakteristický pre 2-monosubstituované deriváty furánu, kým azometíny 2–13 pri 972–943 cm^{-1} . Tento pás je typický pre 2,5-disubstituované furánové deriváty. V súhlase s tým derivát 1 nemá v tejto oblasti absorpčný pás. Všetky sledované azometíny majú absorpčný pás v oblasti 820–813 cm^{-1} .

Analýzy azometínov vykonala M. Zemaníková z Katedry analytickej chémie SVŠT a infračervené absorpčné spektrá zmerala G. Krchňáková z Katedry organickej chémie SVŠT v Bratislave.

ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА (IX)
5-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФУРФУРИЛИДЕНАМИНОМЕТИЛПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА

П. Кркошка, Я. Ковач

Кафедра химической технологии дерева, целлюлозы и бумаги
Словацкого политехнического института, Братислава

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Конденсацией 5-замещенных производных 2-фуральдегида с 2-аминометилфураном и этилэфиром 5-аминометил-2-фуранкарбоксильной кислоты было получено 14 веществ — производных 2-(5-X-фурфурилиденаминметил)фурана и 5-(5-X-фурфурилиденаминметил)-2-фуранкарбоксилата этилового (X = H, CH₃, Cl, Br, I, CH₃OOC, NO₂). Конденсация проводилась при температуре —20°, в качестве катализатора использовали раствор гидроксида калия в эфирной среде. Выходы неочищенного продукта составляли, приблизительно, 90 % теоретического количества. Полученные азометины изучались с помощью инфракрасной спектроскопии.

Перевела Т. Диллингерова

ON FURAN DERIVATIVES (IX)
5-SUBSTITUTED FURFURYLIDENAMINOMETHYL DERIVATIVES
OF FURAN

P. Krkoška, J. Kováč

Department of Chemical Technology of Wood, Cellulose and Paper,

Department of Organic Chemistry, Slovak Technical University,
Bratislava

By the condensation of 5-substituted derivatives of 2-furaldehyde with 2-aminomethylfuran and 2-carboethoxy-5-aminomethylfuran, fourteen substances — derivatives of 2-(5-X-furfurylidenaminomethyl)furan and ethyl 5-(5-X-furfurylidenaminomethyl)furancarboxylate were prepared (X = H, CH₃, Cl, Br, I, CH₃OOC, NO₂). The condensation was carried out in ether solution with alcoholic potassium hydroxide as catalyst at —20 °C. Yield of the respective crude products was approximately 90 % of the theoretical amount. The infra-red spectra of azomethines thus prepared were subjected to study.

Translated by Z. Votický

LITERATÚRA

1. Giller S. A., *Furacilin i opyt jeho primenenija*, 29. Izdatelstvo Akademii nauk Latvij-skoj SSR, Riga 1953.
2. Alexejeva L. N., *Antimikrobalnyje preparaty — proizvodnyje 5-nitrofurana*, 9. Izdatelstvo Akademii nauk Latvij-skoj SSR, Riga 1963.
3. Saikachi H., Shimamura S., *J. Pharm. Soc. Japan* **80**, 37 (1960).
4. Saikachi H., Shimamura S., *J. Pharm. Soc. Japan* **80**, 41 (1960).

5. Saikachi H., Shimamura S., *J. Pharm. Soc. Japan* **80**, 106 (1960).
6. Ponomarev A. A., Lipanova M. D., *Ž. obšč. chim.* **32**, 2974 (1962).
7. Kato Yasuhiko, Ichivo Hirao, *Kyushu Kogyo Daigaku Kenkyn Hokoku* **14**, 35 (1964); *Chem. Abstr.* **61**, 14622 (1964).
8. Ponomarev A. A., Lipanova M. D., *Učennyje Zapiski Saratovskogo Universiteta* **71**, 151 (1959).
9. Tartler G., Weuffen W., Herman B., *Pharmazie* **18**, 495 (1963).
10. Želiazkov L., Zikovoalova S., *Farmacija* **10**, (3) 11 (1960).
11. Mndžojan A. L., Dovlatjan V. V., *Sintezy geterocikličeskich sojedinenij* **2**, 9. Izdatel'stvo Akademii nauk Armenskoj SSR, Jerevan 1957.
12. Ponomarev A. A., *Sintezy i reakcii furanovykh veščestv*, 44. Izdatel'stvo Saratovskogo Universiteta, Saratov 1960.
13. Gilman H., Wright G. F., *Rec. trav. chim.* **50**, 833 (1931).
14. Nazarova Z. N., *Ž. obšč. chim.* **24**, 575 (1954).
15. Nazarova Z. N., *Ž. obšč. chim.* **27**, 2012 (1957).
16. Mndžojan A. L., Dovlatjan V. V., *Sintezy geterocikličeskich sojedinenij* **3**, 47. Izdatel'stvo Akademii nauk Armenskoj SSR, Jerevan 1958.
17. Gilman H., Wright G. F., *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 2550, 4165 (1930).
18. Clougherty L. E., Sousa J. A., Wiman G. M., *J. Org. Chem.* **32**, 462 (1957).
19. Blout E. R., Fields M., Kapplus R., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 194 (1948).
20. Giller S. A., Berzin A. E., *Chim. geterocikl. sojed.* **4**, 484 (1966).

Do redakcie došlo 16. 2. 1967

V revidovanej podobe 27. 6. 1967

Adresa autorov:

Ing. Pavol Krkoška, CSc., Katedra chemickej technológie dreva, celulózy a papiera SVŠT, Bratislava, Jánska 1.

Doc. Ing. Jaroslav Kováč, CSc., Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.