

**Furánové deriváty (XII)**  
**Príprava a absorpčné spektrá**  
**[5-(2-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*

Opisuje sa príprava 8 nových 2,5-disubstituovaných furánových derivátov: [5-(2-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov. Uvádzajú sa a interpretujú infračervené a ultrafialové spektrá syntetizovaných látok.

Práca je súčasťou štúdia kondenzácie 5-(nitrofenyl)-2-furaldehydov s hydrazidmi kyselín [1, 2].

### Experimentálna časť

#### *Kondenzácia 5-(2-nitrofenyl)-2-furaldehydu s hydrazidmi 4-substituovaných benzénkarboxylových kyselín*

0,015 M 5-(2-nitrofenyl)-2-furaldehydu sa za horúca rozpustilo v 80 ml 96 % etanolu a pridalo sa 0,015 M hydrazidu príslušnej benzénkarboxylovej kyseliny. Reakčná zmes sa v banke opatrenej spätným chladičom zahrievala na vrúcom vodnom kúpeli 50 minút. Po ochladení reakčnej zmesi sa vylúčené kryštáliky odfiltrovali. Kryštály sa z reakčnej zmesi vylúčili až po približne štvorhodinovom státi v chladničke pri  $-10^{\circ}\text{C}$ . Z filtrátu sa po 24-hodinovom státi vylúčil ďalší podiel kondenzačného produktu. Obidva podiely produktov sa spojili a kryštalizovali sa najprv z etanolu a potom z dioxánu až po dosiahnutie konštantného bodu topenia.

#### *Spektrálne meranie*

##### *Infračervená spektroskopia*

Infračervené spektrá skúmaných látok sa namerali na dvojlúčovom prístroji UR-10 Zeiss v nujole v oblasti  $670\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ . Prístroj sa kalibroval na polystyrénovú fóliu o hrúbke  $25\text{ }\mu\text{m}$ . Presnosť odčítania vlnočtov je  $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ .

##### *Ultrafialová spektroskopia*

Ultrafialové absorpčné spektrá sa namerali na registračnom prístroji Perkin—Elmer Model 450 v dioxáne pri koncentrácii  $5 \cdot 10^{-5}\text{ mol/l}$ .

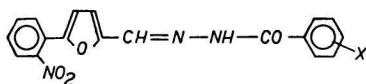
### Výsledky a diskusia

Kondenzácia 5-(2-nitrofenyl)-2-furaldehydu s hydrazidmi kyselín je rovnako úspešná ako v prípade 5-(3-nitrofenyl)-2-furaldehydu a 5-(4-nitrofenyl)-2-furalde-

hydu [1]. Výnimkou je produkt *III*, pri ktorom sa podarilo izolovať len 50 % kondenzačného produktu po trojdňovom státi v chladničke. Výťažky vzniknutých látok sú približne rovnaké (tab. 1).

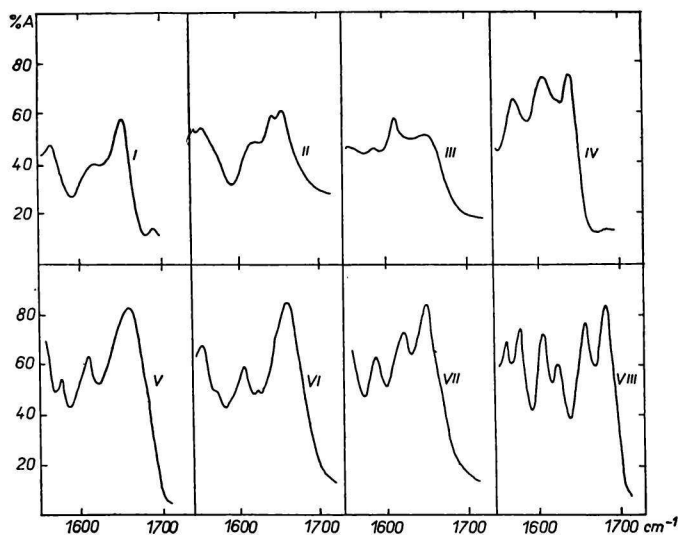
Tabuľka 1

Prehľad [5-(2-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov



Látka	Poloha X	M	B. t. °C	Analýza						Výťažok %
				% C		% H		% N		
				vypo- čítané	zistené	vypo- čítané	zistené	vypo- čítané	zistené	
<i>I</i>	H	335,3	200,5 — 201,5	64,47	64,19	3,90	3,70	12,53	12,70	83
<i>II</i>	4'-CH <sub>3</sub>	349,3	187 — 188	65,32	65,07	4,32	4,27	12,02	12,03	91
<i>III</i>	4'-OH	351,3	139 — 143	61,53	61,27	3,73	3,87	11,96	12,24	49
<i>IV</i>	2'-OH	351,3	188 — 189	61,53	61,20	3,73	3,71	11,96	12,10	91
<i>V</i>	4'-Cl	369,7	218 — 219	58,46	58,57	3,27	3,37	11,36	11,38	92
<i>VI</i>	4'-Br	414,2	222 — 223	52,19	52,20	2,92	2,84	10,14	10,09	93
<i>VII</i>	4'-I	461,2	219 — 221	46,87	46,70	2,62	2,47	9,11	8,92	94
<i>VIII</i>	4'-NO <sub>2</sub>	380,3	199 — 202	56,84	56,73	3,18	3,04	14,73	15,04	97

Body topenia stanovené na Boetiusovom prístroji sa uvádzajú nekorigované.



Obr. 1. Infračervené spektrá [5-(2-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov v nujole.

Málo ostré body topenia pripravených zlúčenín sú pravdepodobne zapríčinené prítomnosťou *cis*-izomérov a *trans*-izomérov [3].

Frekvencie charakteristických skupín skúmaných látok sú uvedené v tab. 2 a ich infračervené spektrá na obr. 1. Na infračervených spektrách skúmaných látok sa pozorujú široké absorpčné pásy v oblasti 1600–1700  $\text{cm}^{-1}$ , prislúchajúce frekvenciám väzieb C=O, C=N a C=C. Frekvencie väzieb C=O a C=N pri všetkých skúmaných látkach okrem nitroderivátu (zlúčenina VIII) splývajú v jeden široký pás, na ktorom sa pozorujú výstupky. Tieto frekvencie sa preto v porovnaní s [5-(4-nitrofenyl)-2-furfurylidén]derivátmi a [5-(3-nitrofenyl)-2-furfurylidén]derivátmi pozorujú pri nižších hodnotách (tab. 2).

Tabuľka 2

Frekvencie väzieb [5-(2-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov [ $\text{cm}^{-1}$ ]

Látka	$\bar{\nu}_{\text{C=O}}$	$\bar{\nu}_{\text{C=N}}$	$\bar{\nu}_{\text{C=C}}$	$\bar{\nu}_{\text{as. NO}_2}$	$\bar{\nu}_{\text{s. NO}_2}$
I	1654 vs		1622 sl, 1608 sl	1531 vs	1360 s
II	1628 vs		1605 s	1525 vs	1360 s
III	1625 vs, 1640 výst		1605 s	1515 vs	1355 vs
IV	1640 vs		1622 výst, 1605 vs	1528 vs	1345 vs
V	1660 vs, 1645 výst		1610 s	1530 vs	1348 vs
VI	1658 vs, 1645 výst		1625 výst, 1606 s	1525 vs	1342 vs
VII	1640 vs		1625 vs	1525 vs	1344 vs
VIII	1682 vs, 1655 vs		1625 s, 1606 s	1525 vs	1335 vs

Hodnoty frekvencií namerané v nujole.

vs — veľmi silný, s — silný, sl — slabý, výst — výstupok.

$\bar{\nu}_{\text{N-H}}$  pri všetkých látkach  $\sim 3200$  a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ .

Frekvencie skupín  $\text{NO}_2$  sa pozorujú na spektrách pri vyšších hodnotách než v prípade [5-(4-nitrofenyl)-2-furfurylidén]benzoylhydrazónov [1] ( $\bar{\nu}_{\text{us. NO}_2} = 1525 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_{\text{s. NO}_2} = 1348 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$ ), čo poukazuje na to, že pri týchto zlúčeninách sa nemôže —M efekt nitroskupiny prejavíť pravdepodobne v dôsledku vytočenia aromatického jadra A z roviny, v ktorej leží ostatná časť molekuly [4] (schéma 1):

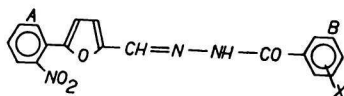


Schéma 1.

Tento predpoklad je v súlade aj s ultrafialovými spektrálnymi údajmi týchto látok (tab. 3).

Najintenzívnejší pás na ultrafialových spektrách skúmaných látok sa pozoruje pri  $\lambda_{\text{max}}$  330 nm, kým pri 4-substituovaných derivátoch pri  $\lambda_{\text{max}}$  380 nm a pri 3-substituovaných derivátoch pri  $\lambda_{\text{max}}$  340 nm.

V prípade zlúčeniny IV je  $\lambda_{\text{max}}$  pri 338,1 nm, čo je zapríčinené vznikom silnej vnútramolekulej vodíkovej väzby medzi hydroxylovou a karbonylovou skupinou.

Tabuľka 3

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

Látka	$\lambda_{\max}$ [nm]	log $\epsilon$	$\lambda_{\max}$ [nm]	log $\epsilon$
I	327,6	4,12	234,0	4,29
II	330,7	4,40	233,0	4,42
III	329,2	4,39	240,0	—
IV	338,1	4,34	240,0	—
V	331,0	4,29	234,3	4,24
VI	330,5	4,33	238,3	4,34
VII	329,6	4,33	251,6	4,24
VIII*	334,5	4,30	253,7	4,34

\*  $\lambda_{\max} = 318,2$  nm (log  $\epsilon = 4,29$ ).Hodnoty  $\lambda_{\max}$  namerané v dioxáne; koncentrácia  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l; hrúbka kvety 1 cm.

Nekomplanárnosť molekuly potvrdzujú i výsledky získané polarografickým meraním [5].

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

ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА (XII)  
ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ  
[5-(2-НИТРОФЕНИЛ)-2-ФУРФУРИЛИДЕН]-БЕНЗОИЛГИДРАЗОНОВ

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

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,  
БратиславаНаучно-исследовательский институт гигиены труда и профессиональных заболеваний,  
Братислава

Конденсацией 5-(2-нитрофенил)-2-фуральдегида с гидразидами замещенных бензолкарбоновых кислот получилось 8 новых [5-(2-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-бензоилгидразонов: [5-(2-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-бензоилгидразон; [5-(2-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-4'-метилбензоилгидразон; [5-(2-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-4'-гидроксibenzoилгидразон; [5-(2-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-2'-гидроксibenzoилгидразон; [5-(2-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-4'-хлорбензоилгидразон; [5-(2-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-4'-бромбензоилгидразон; [5-(2-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-4'-иодбензоилгидразон; [5-(2-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-4'-нитробензоилгидразон.

Инфракрасные и ультрафиолетовые спектральные данные синтезированных веществ сравниваются с спектральными данными [5-(3-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-бензоилгидразонов и [5-(4-нитрофенил)-2-фурфурилиден]-бензоилгидразонов описанных в предыдущей работе в этом журнале.

Перевел М. Федоронько

FURAN DERIVATIVES (XII)  
PREPARATION AND ABSORPTION SPECTRA OF  
[5-(2-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

By condensation of 5-(2-nitrophenyl)-2-furaldehyde with monosubstituted benzenecarboxylic acid hydrazides in ethanol a group of the new hydrazones was prepared: [5-(2-nitrophenyl)-2-furfurylidene]benzoylhydrazone; [5-(2-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-4'-methylbenzoylhydrazone; [5-(2-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-4'-hydroxybenzoylhydrazone; [5-(2-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-2'-hydroxybenzoylhydrazone; [5-(2-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-4'-chlorobenzoylhydrazone; [5-(2-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-4'-bromobenzoylhydrazone; [5-(2-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-4'-iodobenzoylhydrazone; [5-(2-nitrophenyl)-2-furfurylidene]-4'-nitrobenzoylhydrazone.

The synthesis of the title compounds is described and their absorption spectra are interpreted. The ultra-violet and infra-red spectral data of the compounds synthesised were compared with those of [5-(3-nitrophenyl)-2-furfurylidene]benzoylhydrazones and [5-(4-nitrophenyl)-2-furfurylidene]benzoylhydrazones described previously in this journal.

*Translated by Š. Kováč*

LITERATÚRA

1. Frimm R., Kováč Š., Kováč J., Bencze K., *Chem. zvesti* **22**, 361 (1968).
2. Frimm R., Kováč J., Jurásek A., *Sborník prác Chemickotechnologickej fakulty SVŠT*, 35. Bratislava 1967.
3. Thesing J., Witzel D., *Chem. Ber.* **88**, 117 (1955).
4. Brand J. C. D., Eglinton G., *Applications of Spectroscopy to Organic Chemistry*, 183. Oldbourne Press, London 1965.
5. Frimm R., *Kandidátska dizertačná práca*. Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Bratislava 1967.

Do redakcie došlo 3. 4. 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.*