

2,5-Disubstituované furánové deriváty (I) Príprava a infračervené absorpčné spektrá esterov kyseliny 5-chlórmetylpyroslizovej

A. JURÁŠEK, Š. KOVÁČ, J. KOVÁČ

*Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

V rámci štúdia syntézy biologicky účinných látok na báze furánového jadra pripravili sa vyššie alkylestery kyseliny 5-chlórmetylpyroslizovej (*n*-amyl-, izoamyl-, *n*-hexyl-, *n*-oktyl-, *n*-decyl- a cyklohexylester). Uvádzajú a interpretujú sa ich infračervené absorpčné spektrá.

V literatúre sú opísané niektoré alkylestery kyseliny pyroslizovej, ktoré sú biologicky účinné [1, 2]. Nižšie estery kyseliny 5-chlórmetylpyroslizovej sa pripravili chlórmetyláciou esterov kyseliny pyroslizovej [3—5]. S ohľadom na nestálosť furánového jadra voči minerálnym kyselinám za tepla je možná chlórmetylácia esterov kyseliny pyroslizovej len pri laboratórnej teplote, ináč dochádza k rozštiepeniu furánového kruhu [6].

V tejto práci sa uvádza syntéza vyšších esterov kyseliny 5-chlórmetylpyroslizovej a interpretujú sa ich infračervené absorpčné spektrá namerané v kvapalnom stave a v rozpúšťadlách o rôznej polarite. Pre porovnanie sa uvádzajú aj charakteristické vibračné frekvencie nižších esterov kyseliny 5-chlórmetylpyroslizovej.

Experimentálna časť

Príprava esterov kyseliny 5-chlórmetylpyroslizovej

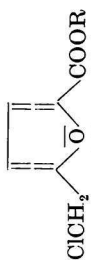
Do zmesi 0,5 mólu čerstvo predestilovaného alkylesteru kyseliny pyroslizovej [7—9], 200 ml vysušeného chloroformu, 0,75 mólu paraformaldehydu a 0,25 mólu $ZnCl_2$ sa za intenzívneho miešania zavádza silný prúd suchého chlorovodíka. Teplota reakčnej zmesi sa udržiava okolo 20 °C. Koniec reakcie sa prejaví tým, že všetok paraformaldehyd prejde do roztoku. Reakcia trvá asi 2 hodiny. Potom sa reakčná zmes povarí s aktívnym uhlím, prefiltruje sa a filtrát sa vleje do 250 ml studenej vody. Chloroformová vrstva sa oddelí a trikrát sa premyje 50 ml vody. Po vysušení chloridom vápenatým sa chloroform oddestiluje a zvyšok sa vákuove predestiluje. Získané estery kyseliny 5-chlórmetylpyroslizovej sú olejovité a ostro zapáchajúce kvapaliny, ktoré pri styku s kožou vyvolávajú ekzémy a silne dráždia sliznicu.

Spektrálne meranie

Infračervené absorpčné spektrá syntetizovaných esterov sa namerali na dvojlúčovom spektrofotometri UR 10 Zeiss v oblasti 3200—400 cm^{-1} . Spektrá všetkých látok okrem cyklohexylesteru kyseliny 5-chlórmetylpyroslizovej sa merali tak, že malé množstvo

Tabuľka 1

Estery kyseliny 5-chlórmetylpyroslizovej



Číslo	R	Sumárny vzorec	M	B. v. °C/torr	n_D^{20}	Analýza						Výťažok %
						% C		% H		% Cl		
						vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	
I	<i>n</i> -amyl-	$C_{11}H_{15}ClO_3$	230,69	157 — 159/2,5	1,4978	57,26	57,35	6,55	6,36	15,36	15,30	65
II	izoamyl-	$C_{11}H_{15}ClO_3$	230,69	138 — 139/1	1,4945	57,26	57,17	6,55	6,42	15,36	15,27	62,5
III	<i>n</i> -hexyl-	$C_{12}H_{17}ClO_3$	244,71	160 — 162/2	1,4932	58,89	58,72	7,00	7,09	14,48	14,41	57,4
IV	<i>n</i> -oktyl-	$C_{14}H_{21}ClO_3$	272,76	175 — 177/2	1,4895	61,64	61,50	7,76	7,70	12,99	12,87	56
V	<i>n</i> -decyl-	$C_{16}H_{25}ClO_3$	300,82	190 — 192/3	1,4850	63,87	63,98	8,37	8,45	11,78	11,66	54
VI	cyklohexyl-	$C_{13}H_{19}ClO_3$	242,70	163 — 165/2	—	59,38	59,19	6,22	6,29	14,60	14,48	50,6

látky sa dalo medzi dve okienka z KBr, pričom sa vytvoril film o hrúbke približne 0,01 mm. V oblasti 700—400 cm^{-1} sa použili kvety z KBr o hrúbke 0,043 mm. Spektrum cyklohexylesteru kyseliny 5-chlórmetylpyrosilizovej sa meralo v CS_2 v kyvetách z NaCl o hrúbke 0,118 mm a v kyvete z KBr o hrúbke 0,116 mm. Koncentrácia bola 100 g/l CS_2 .

Účinok rozpúšťadiel na vibračné frekvencie charakteristických skupín esterov sa sledoval v kyvetách z NaCl o hrúbke 0,187 mm, pričom koncentrácia bola 0,2 M. Použili sa tieto rozpúšťadlá: cyklohexán, chlorid uhličitý, chloroform, acetonitril, chlóracetónitril a nitrometán.

Výsledky a diskusia

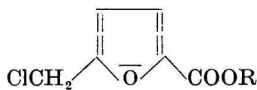
Syntetizované estery kyseliny 5-chlórmetylpyrosilizovej a ich vlastnosti sú uvedené v tab. 1.

Z výsledkov v tab. 1 vidieť, že výťažky esterov klesajú v poradí: *n*-amyl- > > izoamyl- > *n*-hexyl- > *n*-oktyl- > *n*-decyl- > cyklohexylester.

Pokles výťažkov od nižšieho esteru k vyšším esterom kyseliny 5-chlórmetylpyrosilizovej možno vysvetliť tým, že počas destilácie sa tieto látky zvyšovaním bodu varu rozkladajú za roztrhnutia furánového jadra a produkt súčasne živičnatie.

Tabuľka 2

Charakteristické frekvencie esterov kyseliny 5-chlórmetylpyrosilizovej (cm^{-1})



Číslo	R	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	asym.* $\tilde{\nu}_{\text{C-O-C}}$	asym.** $\tilde{\nu}_{\text{C-O-C}}$	sym.* $\tilde{\nu}_{\text{C-O-C}}$	$\gamma_{\text{C-H}}^{**}$	$\tilde{\nu}_{\text{C-Cl}}$
I	<i>n</i> -amyl-	1735	1306	1224	1032	982	624
II	izoamyl-	1735	1307	1224	1026	980	626
							658
III	<i>n</i> -hexyl-	1734	1306	1222	1026	984	625
							658
IV	<i>n</i> -oktyl-	1735	1307	1224	1027	980	625
V	<i>n</i> -decyl-	1735	1307	1222	1026	980	626
VI	cyklohexyl-***	1727	1304	1219	1023	982	623
VII	metyl-	1738	1314	1222	1026	978	625
VIII	etyl-	1733	1306	1219	1025	978	625
IX	<i>n</i> -propyl-	1732	1306	1219	1025	979	625
X	izopropyl-	1722	1307	1219	1025	976	625
XI	<i>n</i> -butyl-	1735	1306	1221	1026	980	623
XII	izobutyl-	1730	1308	1219	1026	986	622

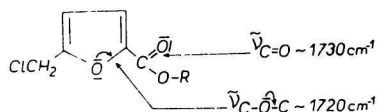
* Frekvencie väzieb C—O—C esterickéj skupiny.

** Frekvencie väzieb C—O—C a C—H furánového kruhu.

*** Namerané v CS_2 .

Charakteristické vibračné frekvencie všetkých syntetizovaných esterov sú v tab. 2.

Všetky estery dávajú v oblasti $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ veľmi intenzívne absorpčné pásy, prislúchajúce vibračným frekvenciám väzieb $\text{C}=\text{O}$ v esterických skupinách. Uvedené absorpčné pásy sú pomerne široké ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2} \sim 60 \text{ cm}^{-1}$) v dôsledku prekryvania s absorpčným pásom vibračných frekvencií väzieb $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ furánového kruhu (schéma 1):



V oblasti $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ sa na spektrách všetkých esterov pozorujú veľmi intenzívne absorpčné pásy, ktoré prináležia vibráciám väzieb $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ v esterických skupinách.

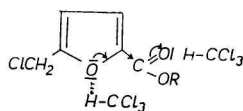
V oblasti ~ 1220 a 1020 cm^{-1} sú na všetkých spektrách esterov silné absorpčné pásy, ktoré A. H. J. Gross a spolupracovníci [10] priradili k asymetrickým, resp. symetrickým vibráciám väzieb $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ furánového kruhu. Poloha týchto pásov je pri všetkých esteroch približne rovnaká.

Absorpčné pásy, prislúchajúce deformačným vibráciám väzieb $\text{C}-\text{H}$ furánového kruhu na spektrách v oblasti 980 cm^{-1} [11]

V oblasti 625 cm^{-1} sú na spektrách všetkých esterov pomerne silné absorpčné pásy, prislúchajúce väzbovým vibráciám väzieb $\text{C}-\text{Cl}$. Vibračné frekvencie charakteristických skupín metylesteru a *n*-decylesteru kyseliny 5-chlórmetylpyrosolizovej v rozpúšťadlách o rôznej polarite sú uvedené v tab. 3.

Frekvencie väzieb $\text{C}-\text{H}$ furánového kruhu sa vplyvom rozpúšťadiel prakticky nemenia (tab. 3).

Vplyvom zvyšovania polarity rozpúšťadiel sa frekvencie väzieb $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ furánového kruhu veľmi málo menia, kým frekvencie väzieb $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ esterické skupiny sú posunuté k vyšším vlnčotom. Zdá sa, že vplyvom rozpúšťadiel sa elektrónová hustota na väzbách $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ furánového kruhu veľmi málo mení. Výraznejšia zmena elektrónovej hustoty sa vplyvom rozpúšťadiel prejavuje v prípade väzieb $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ esterické skupiny, v ktorých sa v dôsledku interakcie kyslíka karbonylovej skupiny s atómom vodíka rozpúšťadla zväčšuje elektrónová hustota v týchto väzbách (schéma 2):



Tabuľka 3

Vplyv rozpúšťadiel na vibračné frekvencie väzieb charakteristických skupín esterov kyseliny 5-chlórmetylpyrosilizovej (cm^{-1})

Rozpúšťadlo	Metyléster kyseliny 5-chlórmetylpyrosilizovej ¹					<i>n</i> -Decylester kyseliny 5-chlórmetylpyrosilizovej				
	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	asym. ² $\tilde{\nu}_{\text{C-O-C}}$	asym. ³ $\tilde{\nu}_{\text{C-O-C}}$	sym. ³ $\tilde{\nu}_{\text{C-O-C}}$	$\nu_{\text{C-H}}^3$	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	asym. ² $\tilde{\nu}_{\text{C-O-C}}$	asym. ³ $\tilde{\nu}_{\text{C-O-C}}$	sym. ³ $\tilde{\nu}_{\text{C-O-C}}$	$\nu_{\text{C-H}}^3$
cyklohexán	—	—	—	—	—	1728	1298	1214	1021	976
chlorid uhličitý	1736	1306	1215	1023	977	1726	1301	1215	1022	976
acetonitril	1730	1312	1218	—	977	1724	1304	1217	1024	975
chlóracetónitril	1726	1311	1218	1024	975	1722	1304	1217	1024	975
nitrometán	1726	1311	1218	1024	975	1722	1304	1217	1024	975
chloroform	1725	1311	—	1026	977	1720	1308	—	1026	976

¹ V cyklohexáne nerozpustný.

² Frekvencie väzieb C—O—C esterickéj skupiny.

³ Frekvencie väzieb C—O—C a C—H furánového kruhu.

Vibračné frekvencie väzieb C=O sú naproti tomu v polárnejších rozpúšťadlách posunuté k nižším vlnčotom, čo je v súlade s údajmi v literatúre [12].

2,5-ДВУЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА (I)
ПОЛУЧЕНИЕ И ИНФРАКРАСНЫЕ АБСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ
ЭФИРОВ 5-ХЛОРМЕТИЛПИРОСЛИЗЕВОЙ КИСЛОТЫ

А. Юрашек, Ш. Ковач, Я. Ковач

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Хлорметилированием алкилэфиров пироглизиновой кислоты получили 6 новых эфиров 5-хлорметилпироглизиновой кислоты (*n*-амил-, изоамил-, *n*-гексил-, *n*-октил-, *n*-децил- и циклогексил эфир). Было определено, что выходы эфиров с повышением молекулярного веса эфира понижаются.

Проведена оценка инфракрасных абсорбционных спектров приведенных веществ, снятых на двухлучевом спектрофотометре UR 10 Цейсс в области 3200—400 cm^{-1} в жидком состоянии и в растворителях различной полярности. Дискутируется влияние растворителей на частоты характеристических групп этих веществ.

Preložil M. Fedoroňko

2,5-DISUBSTITUIERTE FURANDERIVATE (I)
HERSTELLUNG UND ULTRAROTABSORPTIONSSPEKTREN VON
ESTERN DER 5-CHLORMETHYLBRENSZSCHLEIMSÄURE

A. Jurášek, Š. Kováč, J. Kováč

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Durch Chlormethylierung von Brenzschleimsäure-Alkylestern wurden 6 neue Ester der 5-Chlormethylbrenzschleimsäure hergestellt (*n*-Amyl-, Isoamyl-, *n*-Hexyl-, *n*-Octyl-, *n*-Decyl-, und Cyclohexylester). Es wurde festgestellt, daß die Ausbeuten der Ester mit der Erhöhung des Molekulargewichts des Esters sinken.

Es werden die auf dem Doppelstrahl-Ultrarotspektrophotometer UR 10 Zeiss im Bereich 3200—400 cm⁻¹ im flüssigen Zustand oder in Lösungsmitteln verschiedener Polarität gemessenen Ultrarotabsorptionsspektren interpretiert. Es wird ferner über den Einfluß der Lösungsmittel auf die Frequenzen der charakteristischen Gruppen diskutiert.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Mndžojan A. L., Divanjan N. M., *Dokl. Akad. nauk Arm. SSR* **24**, 171 (1957).
2. Mndžojan A. L., Afrikian V. G., Grigorian M. T., *Dokl. Akad. nauk Arm. SSR* **24**, 73 (1957).
3. Brit. pat. 588 377 (1947); U. S. pat. 2 450 108 (1948).
4. Andrisano R., *Ann. chim. (Roma)* **40**, 30 (1950).
5. Mndžojan A. L., Grigorian M. T., *Dokl. Akad. nauk Arm. SSR* **17**, 101 (1953).
6. Moldenhauer O., Trautmann G., Pfluger R., Döser H., *Ann.* **580**, 176 (1953).
7. Mndžojan A. L., *Sintezy heterocikličeskich sojedinenij I*, **34**. Izdatelstvo Akademii nauk Arm. SSR, Jerevan 1956.
8. Zanetti J. E., Beckmann C., *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2031 (1928).
9. Holdren R. F., Barry V. T., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1230 (1947).
10. Cross A. H. J., Stevens S. G. E., Watts T. H. E., *J. Appl. Chem.* **7**, 562 (1957).
11. Katrizky A. R., Lagowski J. M., *J. Chem. Soc.* **1959**, 657.
12. Thompson H. W., Jewell D. J., *Spectrochim. Acta* **13**, 254 (1958).

Do redakcie došlo 12. 3. 1964

Adresa autorov:

Inž. Adolf Jurášek, doc. dr. inž. Štefan Kováč, C. Sc., doc. inž. Jaroslav Kováč, C. Sc.,
Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.