

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

A. JURÁŠEK, Š. KOVÁČ, J. KOVÁČ

*Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Účinkom rodanidu amónneho na alkylestery kyseliny 5-chlórmetylpyroslizovej sa pripravili estery kyseliny 5-rodanometylpyroslizovej (metyl-, etyl-, *n*-propyl-, izopropyl-, *n*-butyl-, izobutyl-, *n*-amyl-, izoamyl-, *n*-hexyl-, *n*-oktyl- a *n*-decylester). Uvádzajú a interpretujú sa ich infračervené absorpčné spektrá.

Zavedenie rodanovej skupiny priamo na furánové jadro naráža na značné ťažkosti [1—4]. Z. N. Nazarovová a O. A. Čuprunovová [1] uvádzajú, že účinkom rodanidu mednatého na 5-brómfural sa bróm substituuje rodanovou skupinou, avšak vzniknutý 5-rodanofural sa už pri izolácii rozkladá na rozličné iné deriváty. Izolovať v čistom stave sa podarilo len 2-rodanofurán [5] a 5-rodanofuryl-2-(β -nitro)etylén [6]. V literatúre sú opísané niektoré tiokyanáty tetrahydrofuránu, ktoré majú silné insekticídne účinky [7].

V predchádzajúcej práci [8] sa uvádza príprava esterov kyseliny 5-chlórmetylpyroslizovej, z ktorých sa účinkom rodanidu amónneho získali ich rodanometylderiváty.

V tejto práci uvádzame syntézu esterov kyseliny 5-rodanometylpyroslizovej a infračervené absorpčné spektrá týchto látok.

Experimentálna časť

Príprava esterov kyseliny 5-rodanometylpyroslizovej

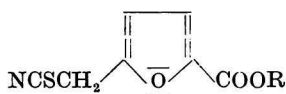
Zmes 0,1 mólu alkylesteru kyseliny 5-chlórmetylpyroslizovej a 0,2 mólu rodanidu amónneho rozpusteného v 75 ml etylalkoholu sa za intenzívneho miešania zahrieva 5 hodín na vriacom vodnom kúpeli. Do vychladnutej zmesi sa potom pridá 150—200 ml vody a po dôkladnom premiešaní sa oddelí spodná olejovitá vrstva. Vodná vrstva sa vytrepe dvakrát 30 ml benzénu. Benzénové extrakty sa spoja a vysušia síranom sodným. Po odstránení benzénu sa získané látky prečistia cez stĺpec s aktivovaným Al_2O_3 o aktivite IV podľa Brockmanna.

Čistenie surových látok

0,02 mólu alkylesteru kyseliny 5-rodanometylpyroslizovej sa rozpustí v 250 ml benzénu vysušeného sodíkom a nechá sa dvakrát pretiecť cez kolónku s aktivovaným Al_2O_3 (\varnothing 2 cm, výška 10 cm).

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

Tabuľka 1
Alkylestery kyseliny 5-rodanometylpýroslizovej



Číslo	R	Sumárny vzorec	M	B. t. °C	Analýza				Výťažok %
					% N		% S		
					vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	
I	etyl-	C ₉ H ₉ NO ₃ S	211,23	32 — 33	6,63	6,77	15,17	14,96	70,0
II	n-propyl-	C ₁₀ H ₁₁ NO ₃ S	225,25	38 — 39	6,21	6,03	14,23	14,01	67,3
III	izopropyl-	C ₁₀ H ₁₁ NO ₃ S	225,25	23 — 25	6,21	6,32	14,23	14,11	67,3
IV	n-butyl-	C ₁₁ H ₁₃ NO ₃ S	239,27	36 — 38	5,85	5,65	13,39	13,43	68,3
V	izobutyl-	C ₁₁ H ₁₃ NO ₃ S	239,27	25 — 26	5,85	5,49	13,39	13,27	69,7
VI	n-amyl-	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃ S	253,30	41 — 42	5,53	5,38	12,65	12,32	68,4
VII	izoamyl-	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃ S	253,30	25 — 26	5,53	5,22	12,65	12,83	67,1
VIII	n-hexyl-	C ₁₃ H ₁₇ NO ₃ S	267,33	kvapalný*	5,23	5,42	11,99	11,55	67,3
IX	n-oktyl-	C ₁₅ H ₂₁ NO ₃ S	295,38	38 — 39,5	4,74	4,53	10,85	10,82	66,1
X	n-decyl-	C ₁₇ H ₂₅ NO ₃ S	323,43	43 — 45	4,33	4,39	9,91	9,98	66,5
XI	metyl-	C ₈ H ₇ NO ₃ S	197,20	94,5 — 95,5	7,10	7,28	16,25	16,06	85,2

* $n_D^{20} = 1,5148$.

Spektrálne meranie

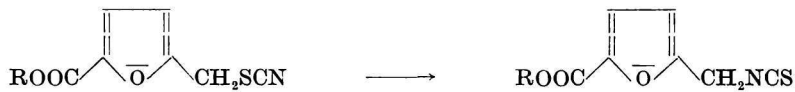
Infračervené absorpčné spektrá pripravených látok sa namerali na dvojlúčovom spektrofotometri UR 10 Zeiss v oblasti 2300—670 cm⁻¹. Spektrá všetkých látok okrem metylesteru kyseliny 5-rodanometylpýroslizovej sa merali tak, že malé množstvo látky sa dalo medzi dve okienka z NaCl, pričom sa vytvoril film približne 0,01 mm. Spektrum metylesteru kyseliny 5-rodanometylpýroslizovej sa meralo v kvetkách z NaCl o hrúbke 0,187 mm, pričom koncentrácia bola 19,7 g/l CHCl₃.

Vplyv rozpúšťadiel o rôznej polarite na vibračné frekvencie charakteristických skupín n-oktylesteru kyseliny 5-rodanometylpýroslizovej sa sledoval v kvetkách z NaCl o hrúbke 0,187 mm, pričom koncentrácia bola 0,3 M. Použili sa rozpúšťadlá: cyklohexán, chlorid uhličitý, acetonitril, chlóracetónitril, nitrométán a chloroform.

Výsledky a diskusia

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

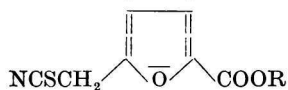
Estery okrem metylesteru nebolo možné čistiť destiláciou, pretože sa vplyvom vyššej teploty prešmykovali na izotiokyanáty:



Na túto skutočnosť poukazuje aj silný komplexný absorpčný pás pri 2080 cm^{-1} na infračervenom absorpčnom spektre izobutylesteru (obr. 1). Uvedený absorpčný pás prislúcha vibračným frekvenciám väzieb —NCS [9, 10].

Tabuľka 2

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



Číslo	R	$\tilde{\nu}_{\text{SCN}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	asym.* $\tilde{\nu}_{\text{C-O-C}}$	asym.** $\tilde{\nu}_{\text{C-O-C}}$	sym.** $\tilde{\nu}_{\text{C-O-C}}$	$\gamma_{\text{C-H}}$ **
I	etyl-	2159	1726	1308	1215	1025	978
II	<i>n</i> -propyl-	2159	1726	1306	1215	1030	980
III	izopropyl-	2158	1726	1306	1214	1028 (996)	973
IV	<i>n</i> -butyl-	2158	1726	1307	1214	1024	978
V	izobutyl-	2160	1726	1300 1312 (dublet)	1215	1029 (997)	978
VI	<i>n</i> -amyl-	2160	1725	1305	1214	1025	978
VII	izoamyl-	2159	1728	1304	1214	1026	979
VIII	<i>n</i> -hexyl-	2159	1725	1306	1214	1024 (992)	976
IX	<i>n</i> -oktyl-	2158	1727	1304	1215	1026	978
X	<i>n</i> -decy-	2160	1727	1306	1214	1030	978
XI	metyl-***	2160	1733	1314	rozpúšť.	1030 (998)	978

* Frekvencie väzieb C—O—C esterickéj skupiny.

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

*** Namerané v chloroforme.

Tabuľka 3

Vibračné frekvencie charakteristických skupín *n*-oktylesteru kyseliny 5-rodanometylpyroslizovej v rozličných rozpúšťadlách (cm^{-1})

Rozpúšťadlo	$\tilde{\nu}_{\text{SCN}}$	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$	asym.* $\tilde{\nu}_{\text{C-O-C}}$	asym.** $\tilde{\nu}_{\text{C-O-C}}$	sym.** $\tilde{\nu}_{\text{C-O-C}}$	$\gamma_{\text{C-H}}$ **
cyklohexán	2157	1727	1298	1208	1021	973
chlorid uhličitý	2158	1724	1298	1209	1021	973
acetonitril	2157	1723	1303	1212	1023	973
chlóracetónitril	2156	1720	1304	1212	1024	975
nitrometán	2158	1721	1308	1214	1024	975
chloroform	2157	1720	1308	—	1023	974

* Frekvencie väzieb C—O—C esterickéj skupiny.

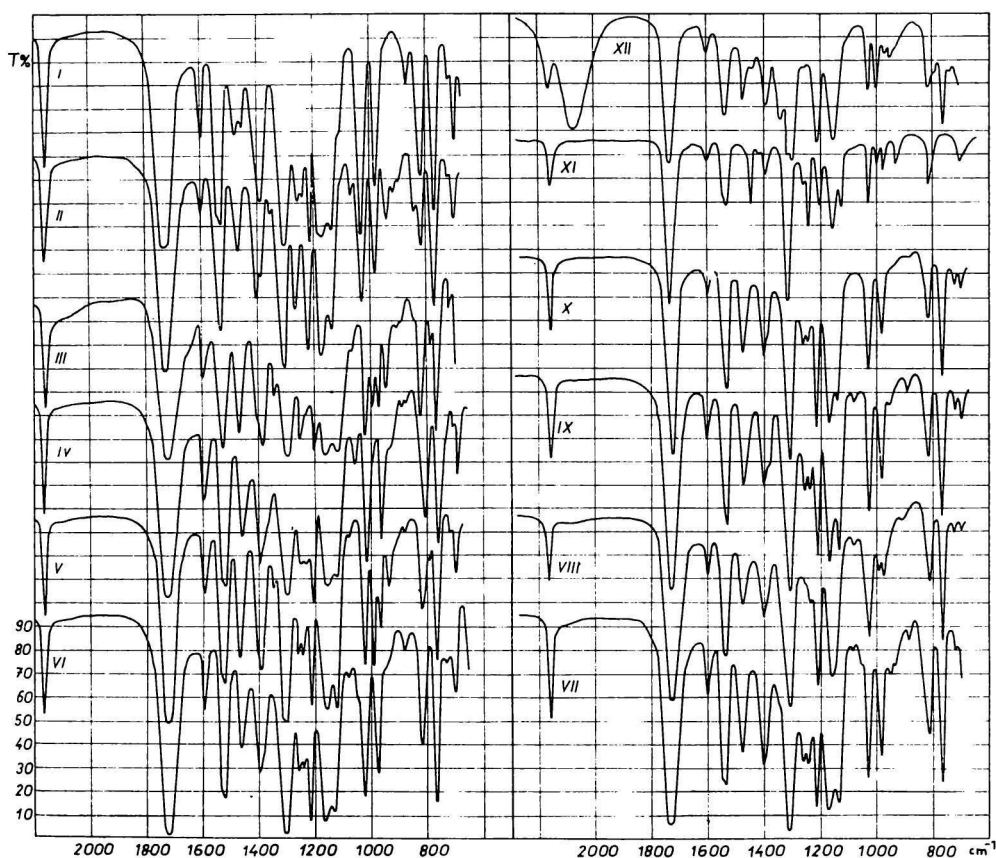
** Frekvencie väzieb C—O—C a C—H furánového kruhu.

Infračervené absorpčné spektrá esterov sú uvedené na obr. 1 a ich charakteristické vibračné frekvencie v tab. 2.

Na spektrách všetkých látok sú pomerne intenzívne absorpčné pásy pri 2165 cm^{-1} , ktoré prislúchajú vibračným frekvenciám väzieb $-\text{SCN}$ [9]. Poloha týchto pásov je pri všetkých skúmaných esteroch približne rovnaká (tab. 2).

Interpretácia infračervených spektier charakteristických skupín okrem rodanovej skupiny je podrobnejšie uvedená v predchádzajúcej práci pri esteroch kyseliny 5-chlórmetylpyrosilizovej [8].

Vplyv rozpúšťadiel o rôznej polarite na vibračné frekvencie charakteristických



Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrá esterov kyseliny 5-rodanometylpyrosilizovej. I. etylester; II. *n*-propylester; III. izopropylester; IV. *n*-butylester; V. izobutylester; VI. *n*-amylester; VII. izoamylester; VIII. *n*-hexylester; IX. *n*-oktylester; X. *n*-decylester; XI. metylester; XII. izobutylester po destilácii.
I—X: film $\sim 0,01$ mm; XI: $0,01$ m v CHCl_3 , kyveta $0,187$ mm; XII: film $\sim 0,01$ mm.

skupín *n*-oktylesteru kyseliny 5-rodanometylpyrosilizovej je uvedený v tab. 3.

Vplyvom stúpajúcej polarity rozpúšťadla sa vibračné frekvencie väzieb —SCN pri esteroch prakticky nemenia ($\tilde{\nu}_{\text{SCN}} = 2157 \text{ cm}^{-1}$) (tab. 3). Ostatné skupiny týchto látok sú rozpúšťadlami ovplyvňované podobne ako estery kyseliny 5-chlórmetylpyrosilizovej [8].

2,5-ДВУЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА (II)
ПОЛУЧЕНИЕ И ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
ЭФИРОВ 5-РОДАНОМЕТИЛПИРОСЛИЗОВОЙ КИСЛОТЫ

А. Юрашек, Ш. Ковач, Я. Ковач

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Действием роданистого аммония на эфиры 5-хлорметилпирослизовой кислоты было получено 11 новых алкилэфиров 5-роданометилпирослизовой кислоты (метил-, этил-, *n*-пропил-, изопропил-, *n*-бутил-, изобутил-, *n*-амил-, изоамил-, *n*-гексил-, *n*-октил- и *n*-децилэфир). Выходы эфиров, за исключением метилэфира, приблизительно одинаковы и составляют около 68 %. Было определено, что приведенные эфиры претерпевают в течении перегонки перегруппировку в соответствующие изотиоцианаты.

Проведена оценка инфракрасных абсорбционных спектров этих веществ, снятых на двухлучевом спектрофотометре UR 10 Цейсс в области 2300—670 cm^{-1} в жидком состоянии и в растворителях различной полярности.

Preložil M. Fedoroňko

2,5-DISUBSTITUIERTE FURANDERIVATE (II)
HERSTELLUNG UND ULTRAROTABSORPTIONSSPEKTREN
VON ESTERN DER 5-RHODANOMETHYLBRENZSCHLEIMSÄURE

A. Jurášek, Š. Kováč, J. Kováč

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Durch Einwirkung von Ammoniumrhodanid auf Ester der 5-Chlormethylbrenzschleimsäure wurden 11 neue Alkylester der 5-Rhodanomethylbrenzschleimsäure hergestellt (Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl-, Isopropyl-, *n*-Butyl-, Isobutyl-, *n*-Amyl-, Isoamyl-, *n*-Hexyl-, *n*-Octyl-, und *n*-Decylester). Die Ausbeuten der Ester bewegen sich, bis auf den Methyl-ester, annähernd in gleicher Höhe um 68 %. Es wurde festgestellt, daß sich die angeführten Ester bei der Destillation zu den entsprechenden Isothiocyansäureestern umlagerten.

Die auf dem Doppelstrahl-Ultraspektrophotometer UR 10 Zeiss im Bereich 2300—670 cm^{-1} im flüssigen Zustand und in Lösungsmitteln verschiedener Polarität gemessenen Ultrarotabsorptionsspektren werden angeführt und interpretiert.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Nazarova Z. N., Čuprunova O. A., *Ž. obšč. chim.* **30**, 2850 (1960).
2. Nazarova Z. N., Novikov V. N., *Ž. obšč. chim.* **1**, 263 (1961).
3. Moldenhauer O., Trautmann G., Pfluger R., *Ann.* **583**, 61 (1953).
4. Novickij K. J., Volkov V. P., Jurjev J. K., *Ž. obšč. chim.* **33**, 538 (1961).
5. Gronowitz S., Sörlin G., *Arkiv Kemi* **19**, 515 (1962).
6. Nazarova Z. N., Nivoroškin A. E., *Ž. obšč. chim.* **30**, 3297 (1960).
7. Grove J. F., Bovington H. H. S., *Ann. Appl. Biol.* **34**, 113 (1947).
8. Jurášek A., Kováč Š., Kováč J., *Chem. zvesti* **18**, 676 (1964).
9. Caldow G. L., Thompson H. W., *Spectrochim. Acta* **13**, 212 (1958).
10. Ham N. S., Willis J. B., *Spectrochim. Acta* **16**, 279 (1960).

Do redakcie došlo 17. 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.*