

Furánové deriváty (III) Prešmyk furfurylrodanidov na izotiokyanáty

A. JURÁŠEK, J. KOVÁČ

*Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Uvádza sa príprava niektorých rodanometylových derivátov furánu, ktoré sa získali reakciou príslušných halogénderivátov s alkalickými rodanidmi, a ich prešmyk na izotiokyanáty. Diskutuje sa o otázke stálosti a izomerizácie rodanidov furfurylového typu na izotiokyanáty.

Reakciu furfurylchloridu s alkalickými rodanidmi ako prví uskutočnili W. R. Kirner a G. H. Richter [1] a neskôr aj O. Moldenhauer a spolupracovníci [2]. V obidvoch prípadoch autori získaný produkt izolovali destiláciou a opísali ako furfurylrodanid. 2,5-Bis(rodanometyl)furán, ktorý pripravili J. K. Novickij a spolupracovníci [3], bol izolovaný kryštalizáciou.

V predchádzajúcej práci [4] sme uviedli prípravu esterov kyseliny 5-rodanometylpyrosilizovej a interpretovali sme ich infračervené absorpčné spektrá. Väčšina týchto látok sa čistila na aktivovanom Al_2O_3 , aby sa vyšlo pôsobeniu teploty na vzniknutý rodanoderivát.

V tejto práci opisujeme prípravu ďalších rodanometylových derivátov furánu a diskutujeme o problematike izomerizácie zlúčenín tohto typu na izotiokyanáty.

Experimentálna časť

Estery kyseliny 5-rodanometylpyrosilizovej, o ktorých sa diskutuje v práci, pripravili sa z príslušných chlórmetylderivátov a rodanidu amónneho v etanole [4].

Furfurylrodanid

Roztok 11,65 g (0,1 mólu) furfurylchloridu v 100 ml éteru sa ochladil na 5 °C a za miešania a chladenia sa pridalo 11,66 g (0,12 mólu) rodanidu draselného v 25 ml vody. Pridávanie sa regulovalo tak, aby teplota reakčnej zmesi neprestúpila 25 °C. Po dvojhodinovom miešaní pri izbovej teplote sa éterická vrstva oddelila, premyla dvakrát po 25 ml vody a vysušila sa bezvodým Na_2SO_4 . Produkt v éterickom roztoku sa dvakrát prečistil na kolónke s aktivovaným Al_2O_3 (I. stupeň aktivity podľa Brockmana, priemer kolónky 1 cm, výška stĺpca 10 cm) a raz cez kolónku s aktívnym uhlím (priemer kolónky 1 cm, výška stĺpca 10 cm). Z éterického roztoku sa éter odparil pri izbovej teplote a získalo sa 9,6 g, t. j. 69 % furfurylrodanidu; $n_D^{20} = 1,5419$.

Analýza

Pre C_6H_6OSN ($M = 139,18$)

vypočítané:	23,04 % S,	10,06 % N;
zistené:	23,10 % S,	10,21 % N.

Furfurylizotiokyanát

Furfurylrodanid viacnásobnou destiláciou dáva furfurylizotiokyanát. Pri prvej destilácii produkt destiloval pri 103–110 °C/14 torr, pri druhej pri 103–107 °C/14 torr a pri tretej pri 106 °C/14 torr; $n_D^{20} = 1,5630$.

5-Nitrofurfurylrodanid

5,06 g (0,02 mólu) 5-nitrofurfuryljodidu sa rozpustilo v 25 ml etanolu a zmiešalo sa s roztokom 3 g (0,04 mólu) rodanidu amónneho v 30 ml etanolu. Reakčná zmes sa 6 hodín zahrievala na vriacom vodnom kúpeli. Po prečistení roztoku aktívnym uhlím sa do filtrátu pridalo 10 ml vody a roztok sa odstavil na kryštalizáciu. Vylúčené žlté kryštáliky o b. t. 91–92 °C sa ešte raz prekryštalizovali z 80 % etanolu. Získalo sa 2,2 g, t. j. 59,7 % teoretického množstva 5-nitrofurfurylrodanidu. Bod topenia je 93,5 °C.

Analýza

Pre $C_6H_4N_2O_3S$ ($M = 182,164$)

vypočítané:	17,40 % S,	15,21 % N;
zistené:	17,27 % S,	15,24 % N.

Spektrálne meranie

Infračervené absorpčné spektrá skúmaných látok sa namerali na dvojlúčovom spektrofotometri UR 10 Zeiss. Spektrá všetkých látok okrem metylesteru kyseliny 5-rodanometylpyrosilizovej a 5-nitrofurfurylrodanidu sa namerali tak, že malé množstvo látky sa dalo medzi dve okienka z NaCl, pričom sa vytvoril film o hrúbke približne 0,01 mm. Výseky spektier metylesteru kyseliny 5-rodanometylpyrosilizovej, 5-nitrofurfurylrodanidu a furfurylizotiokyanátu v oblasti 2300–1900 cm^{-1} sa namerali v kvetách z NaCl o hrúbke 0,187 mm, pričom koncentrácia látok bola 0,1 M. Ako rozpúšťadlo sa používal chloroform.

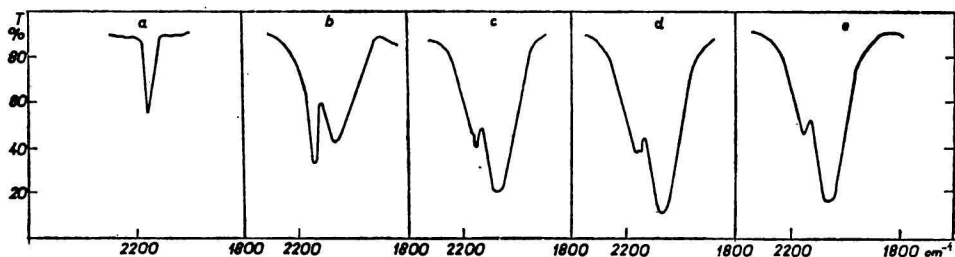
Diskusia

Estery kyseliny 5-rodanometylpyrosilizovej [4], počnúc etylesterom, vykazujú pri destilácii za konštantného tlaku značnú depresiú bodu varu. Napríklad etylester začína destilovať pri teplote 157 °C/2 torr a teplota pri rovnomerne destilujúcom produkte klesá na 144 °C/2 torr. Obdobne sa chovajú aj ostatné vyššie estery (*n*-propylester: 151–145 °C/2 torr, *n*-butylester: 147–139 °C/1 torr, *n*-amylester: 157–148 °C/2 torr). Pritom niektoré vyššie estery destilujú pri teplote nižšej než estery s nižšou molekulovou váhou. Destilácia je sprevádzaná značnou polymerizáciou.

Tieto anomálie sa vysvetlili rozborom infračervených absorpčných spektier uvedených látok v oblasti 2300–1900 cm^{-1} . Zistilo sa, že vplyvom teploty sa tiokyanáty furfurylového typu prešmykujú na izotiokyanáty.

Na obr. 1 sú znázornené výseky spektier niektorých destilovaných esterov kyseliny 5-rodanometylpyrosilizovej.

Z porovnania spektier týchto látok vidieť, že metylester (*a*) sa pri destilácii neprešmykuje. Ostré maximum pri 2160 cm^{-1} prislúcha vibračným frekvenciám väzieb $\bar{S}-C\equiv\bar{N}$ [5]. Tento ester má aj presný bod varu (150 °C/2 torr,



Obr. 1. Výseky infračervených absorpčných spektier v oblasti $2300\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ esterov kyseliny 5-rodanometylpýrosulizovej po vákuovej destilácii.

a) metylester; b) etylester; c) propylester; d) butylester; e) amylester.

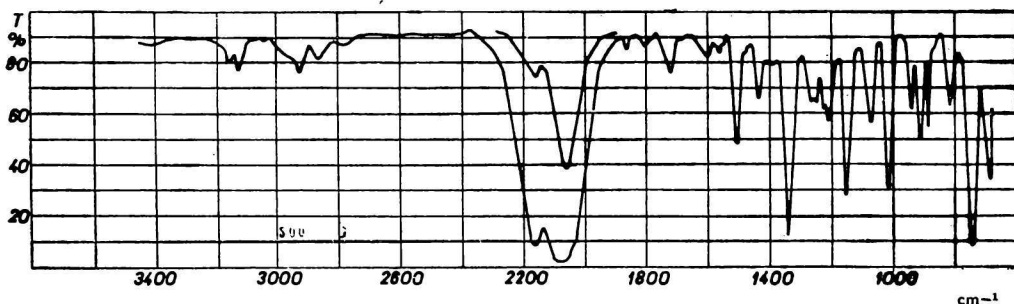
b. t. $94,5\text{--}95,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ostatné látky vykazujú v tejto oblasti dve maximá: pomerne intenzívny ostrý pás pri $\sim 2160\text{ cm}^{-1}$, prislúchajúci rodanovej skupine, a silný komplexný pás pri $\sim 2070\text{ cm}^{-1}$, charakteristický pre izotiokyanátú skupinu $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ [5, 6]. Zo spektier vidieť, že so stúpajúcou molekulovou váhou esterov intenzita komplexného absorpčného pásu pri $\sim 2070\text{ cm}^{-1}$ sa zväčšuje, kým intenzita absorpčného pásu, prislúchajúca vibračným frekvenciám skupiny $-\text{SCN}$ pri $\sim 2160\text{ cm}^{-1}$, sa znižuje. V prípade *n*-amylesteru sa ostrý pás charakteristický pre skupinu SCN takmer úplne stráca. Z toho vyplýva, že čím väčšiu molekulovú váhu má ester, tým viac sa ho počas destilácie prešmykne na príslušný izotiokyanát. Pritom pri určitej teplote a tlaku destiluje zmes rodanidu a izotiokyanátu. Rozmedzie destilačnej teploty bude zrejme závisieť od doby zahrievania a od teploty, resp. tlaku, pri ktorom sa destilácia uskutočňuje. Opakovaná destilácia *n*-amylesteru kyseliny 5-rodanometylpýrosulizovej ukázala, že po trojnásobnej destilácii produkt destiluje pri teplote $152\text{--}153\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ torr}$. Infračervené spektrum destilovaného produktu potvrdilo, že príslušný tiokyanát sa izomerizoval na *n*-amylester kyseliny 5-izotiokyanátometylpýrosulizovej. Tento sa po prečistení na Al_2O_3 polarograficky analyzoval, pričom sa zistilo, že jeho $E_{1/2}$ prakticky nezávisí od pH roztoku a leží v oblasti redukčných potenciálov charakteristických pre iné izotiokyanáty [8].

V súvislosti so zistením, že estery kyseliny 5-rodanometylpýrosulizovej sa pri destilácii prešmykujú na izotiokyanáty, uskutočnila sa reakcia medzi furfurylchloridom a alkalickými rodanidmi za analogických podmienok, aké sú opísané v literatúre [1, 2]. Reakčný produkt opísaný ako furfurylrodanid sa izoloval rovnakým spôsobom, t. j. destiláciou pri tej istej teplote a tlaku. Zistilo sa, že reakciou furfurylchloridu s alkalickým rodanidom síce vzniká furfurylrodanid, avšak tento sa pri destilácii prešmykuje na furfurylizotiokyanát. Furfurylizotiokyanát sa pripravil aj ditiokarbamátovou metódou z furfurylamínu [7]. Bod varu tejto látky podľa údajov literatúry je

112 °C/36 torr. Furfurylizotiokyanát pripravený prešmykom destiluje pri 112–112,5 °C/36 torr.



Infračervené absorpčné spektrum furfurylizotiokyanátu je uvedené na obr. 2. Na spektre furfurylizotiokyanátu sa v oblasti 2080–2070 cm^{-1} objavuje veľmi silný komplexný absorpčný pás prislúchajúci skupine $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$. Pre lepšie rozlíšenie maxím v oblasti 2300–1900 cm^{-1} sa spektrum tejto látky urobilo i v chloroforme. Zistilo sa, že aj v rozpúšťadle táto látka vykazuje charakteristické maximá pre izotiokyanáty.



Obr. 2. Infračervené absorpčné spektrum furfurylizotiokyanátu.

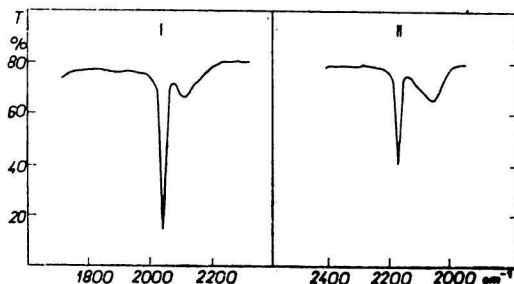
Film $\sim 0,01$ mm; zakreslená oblasť 2300–1900 cm^{-1} ; 0,1 M roztok látky v CHCl_3 .

Reakcia medzi furfurylchloridom a rodanidom draselným sa uskutočnila aj pri teplote 5–25 °C. Reakčný produkt sa neizoloval destiláciou, ale sa prečistil na aktivovanom Al_2O_3 . Elementárna analýza a infračervené spektrum takto pripravenej látky ukázali, že ide o furfurylrodanid, ktorý obsahoval malé množstvo izotiokyanátu. To znamená, že k prešmyku furfurylrodanidu na izotiokyanát dochádza už pri izbovej teplote. Výsek spektra furfurylrodanidu je uvedený na obr. 3 (I).

V tejto súvislosti bolo zaujímavé preskúmať, ako sa budú pri destilácii chovať rodanometylové deriváty so silným elektrónakceptórnym substituentom v polohe 5 furánového jadra. Zistilo sa, že 5-nitrofurfurylrodanid destiluje v atmosfére dusíka zbaveného kyslíka pri teplote 150–152 °C/1 torr a ako vidieť z výseku spektra na obr. 3 (II), prešmykuje sa na izotiokyanát len v malej miere.

Ak sa teda porovná tendencia k prešmyku pri furfurylrodanide napríklad s metylesterom kyseliny 5-rodanometylpyrosilizovej alebo s 5-nitrofurfurylrodanidom, vidieť, že substituenty s elektrónakceptórnym účinkom v polohe 5 furánového jadra brzdia tento prešmyk. Naopak elektrónodonorné substituenty

Obr. 3. Výseky infračervených absorpčních spektrů nedestilovaného furfurylrodanidu (I), film ~ 0,01 mm a 5-nitrofurfurylrodanidu po vákuovéj destilácii (II); 0,1 M roztok v CHCl₃.



budú tomuto prešmyku napomáhať. Dôkazom toho je skutočnosť, že pri polarografickej redukcii 5-nitrofurfurylrodanidu a metylesteru kyseliny 5-rodanometylpýroslizovej [8] dochádza k izomerizácii týchto látok na izotiokyanáty. Je to spôsobené redukciou skupiny NO₂ na HO—NH—, resp. hydrolyzou —COOCH₃ na —COO⁽⁻⁾, t. j. v dôsledku zmeny elektrónakceptórneho substituenta na elektrónodorný.



R = HO—NH—; —COO⁽⁻⁾.

Aj polarografické údaje teda potvrdzujú, že prešmyk rodanidov furfurylového typu na izotiokyanáty je všeobecný.

V tendencii k prešmyku sa furfurylrodanid do určitej miery podobá alylrodanidu, ktorý sa takisto izomerizuje na alylizotiokyanát už pri izbovej teplote [9]. Prešmyk rodanometylových derivátov na izotiokyanáty je preto ďalším dôkazom diénového charakteru jadra furánu.

ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА (III) ПЕРЕГРУППИРОВКА ФУРФУРИЛРОДАНИДОВ НА ИЗОТИОЦИАНАТЫ

A. Юрашек, Я. Ковач

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Действием щелочных роданидов на галогенметильные производные фурана получили роданометильные производные: фурфурилроданид и 5-нитрофурфурилроданид. В работе дискутируется перегруппировка роданидов фурфурилового типа на изотиоцианаты. Определено, что из эфиров 5-роданометилпýрослизевой кислоты не перегруппируется только метиловый эфир, пока что у высших эфиров количество превращенного изотиоцианата повышается с ростом молекулярного веса роданопродукта. Фурфурилроданид можно получить только при низких температурах и его не возможно изолировать перегонкой. Перегруппировкой соответствующих роданопродуктов был получен фурфурилизотиоцианат и *n*-амиловый эфир 5-изотиоцианатометил-

пирозлизовой кислоты. 5-Нитрофурфурилроданид во время перегонки перегруппируется незначительно. Приводятся и интерпретируются инфракрасные спектры превращенных веществ в области $2300\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ и спектр фурфурил-изотиоцианата в области $3400\text{--}670\text{ см}^{-1}$.

Preložil M. Fedoroňko

FURANDERIVATE (III) UMLAGERUNG VON FURFURYL RHODANIDEN ZU ISOTHIOCYANATEN

A. Jurášek, J. Kováč

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Durch Einwirkung von Alkalirhodaniden auf Halogenmethyl-derivate des Furans wurden folgende Rhodanomethyl-derivate hergestellt: Furfurylrhodanid und 5-Nitro-furfurylrhodanid. In der vorliegenden Arbeit wird die Umlagerung der Rhodanide des Furfuryltyps zu Isothiocyansäureestern diskutiert. Es wurde festgestellt, daß sich unter den Estern der 5-Rhodanmethylbrenzschleimsäure nur der Methyl-ester nicht umlagert, während sich bei den höheren Estern die Menge des umgelagerten Isothiocyanats mit steigendem Molekulargewicht des Rhodanderivats erhöht. Furfurylrhodanid kann man nur bei niedrigeren Temperaturen herstellen und dessen Isolierung kann nicht durch Destillation vorgenommen werden. Durch Umlagerung der entsprechenden Rhodanoderivate wurde Furfurylisothiocyanat und der *n*-Amylester der 5-Isothiocyanatomethylbrenzschleimsäure hergestellt. 5-Nitrofurfurylrhodanid lagert sich bei der Destillation nur unbedeutend um. Es werden die UR-Spektren der umgelagerten Stoffe im Gebiet $2300\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$, und das Spektrum des Furfurylisothiocyanats im Gebiet $3400\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ angegeben und interpretiert.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Kirner W. R., Richter G.H., *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 3131 (1929).
2. Moldenhauer O., Trautmann G., Pflueger R., *Ann.* **583**, 61 (1953).
3. Novickij J. K., Jurijev J. K., Žingareva V. V., *Ž. obšč. chim.* **32**, 3303 (1962).
4. Jurášek A., Kováč Š., Kováč J., *Chem. zvesti* **18**, 682 (1964).
5. Caldow G. L., Thompson H. W., *Spectrochim. Acta* **13**, 212 (1958).
6. Ham N. S., Willis J. B., *Spectrochim. Acta* **16**, 279 (1960).
7. Norman J. L., U. S. pat. 2 946 720 (1960).
8. Stradiň J., Jurášek A., Reichmanis G., *Ž. obšč. chim.* **35**, 768 (1965).
9. Gillis B., *Bull. Acad. Belg.* **5**, 792 (1919).

Do redakcie došlo 1. 4. 1965

Adresa autorov:

Inž. Adolf Jurášek, OSc., doc. inž. Jaroslav Kováč, OSc., Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.