

Furánové deriváty (VIII) Azometíny 5-nitro-2-furaldehydu s 5-aminobenzimidazolmi

R. KADA, A. JURÁŠEK, L. EBRINGER, T. STICZAY

*Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Kondenzáciou 5-nitro-2-furaldehydu s 5-aminobenzimidazolmi v etanole sa pripravila séria 1-(4-X-fenyl)-5-(5-nitrofurfurylidénamino)benzimidazolov a 1-(4-X-fenyl)-2-metyl-5-(5-nitrofurfurylidénamino)benzimidazolov, kde X = H, CH₃, Cl, Br, I, OCH₃, OC₂H₅, SC₂H₅ a N(C₂H₅)₂. Porovnávajú sa elektrónové absorpčné spektrá oboch sérií látok v blízkej ultrafialovej oblasti.

V predchádzajúcich prácach sme opísali prípravu 1-aryl-5-nitrobenzimidazolov, 1-aryl-5-aminobenzimidazolov [1—3] a 2-aryl-5-nitrobenzimidazolov [4]. V tejto práci uvádzame prípravu azometínov kondenzáciou 5-nitro-2-furaldehydu s 5-aminobenzimidazolmi.

Okrem sulfónamidov a antibiotík významné miesto v chemoterapeutickej praxi majú nitrofuránové deriváty [5]. Výskum ukázal, že medzi najúčinnšie nitrofuránové deriváty patria zlúčeniny 5-nitrofuránu s rozličnými heterocyklickými, najmä dusíkatými systémami, v ktorých je zoskupenie väzieb >C=N, resp. >C=N—N=C< v bočnom reťazci [6] alebo v heterocyklickom systéme [7, 8].

Roku 1965 A. M. Simonov a A. F. Požarskij [9] pripravili niektoré azometínové deriváty reakciou 5-substituovaných 2-furaldehydov s 2-aminobenzimidazolmi. Azometínové deriváty 5-nitro-2-furaldehydu s 5-aminobenzimidazolmi neboli dosiaľ syntetizované, hoci ako ukázal náš predbežný výskum, sú po stránke biologickej veľmi zaujímavé [10].

V práci sa opisuje príprava dvoch sérií azometínových derivátov 5-nitro-2-furaldehydu s 1-(4-X-fenyl)-5-aminobenzimidazolmi a 1-(4-X-fenyl)-2-metyl-5-aminobenzimidazolmi.

Experimentálna časť

Príprava 1-R a 1-R-2-metyl-5-(5-nitrofurfurylidénamino)benzimidazolov

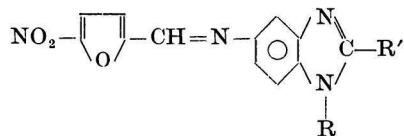
5-Aminobenzimidazol (0,01 mólu) sa rozpustí v 50 ml etanolu a do horúceho roztoku sa pridá etanolický roztok 5-nitro-2-furaldehydu (0,011 mólu). Ihneď po zmiešaní roztokov sa reakčná zmes intenzívne sfarbí na červeno a po krátkom čase sa začnú vylučovať kryštálky azometínu. Reakčná zmes sa mieša ďalšie dve hodiny. Vylúčený azometín sa odsaje a prekryštalizuje sa z etanolu.

Spektrálne meranie

Elektrónové absorpčné spektrá v blízkej ultrafialovej oblasti syntetizovaných látok sa namerali na registračnom spektrofotometri ORD/UV-5 fy JASCO, Tokyo v 1 cm

Tabuľka 1

Syntetizované azometínové deriváty



Číslo	R	R'	Sumárny vzorec	M	Bod topenia °C*	Výťažok (%)	Vypočítané (%)			Zistené (%)		
							C	H	N	C	H	N
1	H	H	C ₁₂ H ₈ N ₄ O ₃	256,22	202—203	97,4	56,25	3,14	21,86	56,11	3,02	21,76
2	C ₆ H ₅	H	C ₁₈ H ₁₂ N ₄ O ₃	332,32	233	95,3	65,05	3,83	16,86	64,92	3,64	16,78
3	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	C ₁₉ H ₁₄ N ₄ O ₃	346,34	204—205	96,8	65,88	4,36	16,17	65,56	4,22	15,88
4	4-Cl-C ₆ H ₄	H	C ₁₉ H ₁₁ ClN ₄ O ₃	366,77	257—258	95,7	58,94	3,02	15,27	58,68	2,84	15,25
5	4-Br-C ₆ H ₄	H	C ₁₉ H ₁₁ BrN ₄ O ₃	411,23	260—261	96,4	52,57	2,69	13,62	52,36	2,49	13,48
6	4-I-C ₆ H ₄	H	C ₁₉ H ₁₁ IN ₄ O ₃	458,23	263—264	97,2	47,17	2,41	12,22	46,87	2,31	12,16
7	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	C ₁₉ H ₁₃ N ₄ O ₄	362,35	258—259	98,6	62,97	3,89	15,46	62,58	3,71	15,26
8	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	H	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₄	376,38	227—228	96,4	63,82	4,28	14,88	63,64	4,08	14,62
9	4-C ₂ H ₅ S-C ₆ H ₄	H	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₃ S	392,44	206—207	97,3	61,21	4,10	14,27	61,03	3,96	14,11
10	4-(C ₂ H ₅) ₂ N-C ₆ H ₄	H	C ₂₂ H ₂₁ N ₅ O ₃	403,44	178—179	96,9	65,49	5,24	17,36	65,66	5,46	17,22
11	C ₆ H ₅ -CH ₂	H	C ₁₉ H ₁₄ N ₄ O ₃	346,34	222	95,2	65,88	4,36	16,17	65,62	4,18	16,05
12	H	CH ₃	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O ₃	270,25	227—228	97,5	57,77	3,99	20,73	57,71	3,75	21,01
13	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₁₉ H ₁₄ N ₄ O ₃	346,34	175	97,8	65,88	4,07	16,07	65,56	3,88	15,92
14	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₃	360,38	185—186	96,4	66,65	4,47	15,54	66,37	4,49	15,38
15	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	C ₁₉ H ₁₃ ClN ₄ O ₃	380,78	189—190	97,2	59,92	3,44	14,71	59,68	3,33	14,56
16	4-Br-C ₆ H ₄	CH ₃	C ₁₉ H ₁₃ BrN ₄ O ₃	425,24	208—209	95,5	53,66	3,08	13,17	53,74	3,22	13,26
17	4-I-C ₆ H ₄	CH ₃	C ₁₉ H ₁₃ IN ₄ O ₃	472,24	236—237	96,8	48,32	2,77	11,87	48,17	2,62	11,53
18	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₄	376,38	201—202	97,3	63,82	4,28	14,88	63,59	4,06	14,63
19	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	CH ₃	C ₂₁ H ₁₉ N ₄ O ₄	390,40	179—180	98,2	64,60	4,65	14,35	64,37	4,48	14,20
20	4-C ₂ H ₅ S-C ₆ H ₄	CH ₃	C ₂₁ H ₁₉ N ₄ O ₃ S	406,46	147—148	96,5	62,05	4,46	13,79	61,78	4,39	13,89
21	4-(C ₂ H ₅) ₂ N-C ₆ H ₄	CH ₃	C ₂₃ H ₂₂ N ₅ O ₃	417,47	214—215	95,2	66,17	5,55	16,78	65,88	5,29	16,52
22	C ₆ H ₅ -CH ₂	CH ₃	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₃	360,38	204—205	98,1	66,65	4,47	15,54	66,57	4,31	15,42

*Z etanolu.

kyvetách; presnosť merania je ± 1 nm. Ako rozpúšťadlo sa použil spektrálne čistý dioxán [11], pričom koncentrácia látok bola $1,5 \cdot 10^{-5}$ M.

Výsledky a diskusia

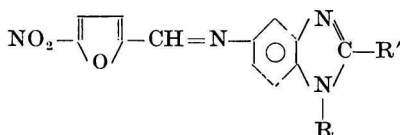
Ako bezprostredné východiskové látky na syntézu azometínových derivátov sa použili 1-(4-X-fenyl)-5-aminobenzimidazoly a 1-(4-X-fenyl)-2-metyl-5-aminobenzimidazoly, ktoré sa pripravili redukciou zodpovedajúcich 5-nitrobenzimidazolov chloridom cínatým a chlorovodíkom v ľadovej kyseline octovej [1–3]. Ako vidieť z tab. 1, výťažky azometínov sú prakticky kvantitatívne.

Namerané hodnoty λ_{\max} a $\log \epsilon$ skúmaných látok sú uvedené v tab. 2. Charakter spektra 1-fenylderivátov obidvoch sérií látok je znázornený na obr. 1.

Na spektrách všetkých látok sa vyskytujú tri absorpčné pásy, z ktorých prvý zodpovedá elektrónovým prechodom lokalizovaným v imidazolovom cykle [12] a pri väčšine 2-metylsubstituovaných derivátov je posunutý k nižším vlnovým dĺžkam. Najväčší hypsochrómny posun tohto pásu vyvolávajú halogény (Cl, -8 nm; Br, -10 nm; I, -12 nm). Ďalší pás zodpovedajúci benzenoidnému $\pi \rightarrow \pi^*$ elektró-

Tabuľka 2

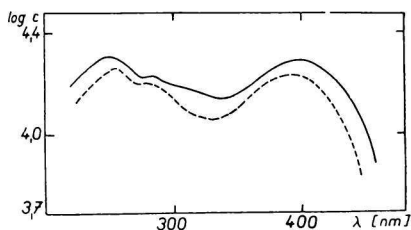
Spektrálne veličiny syntetizovaných látok v ultrafialovej oblasti



Číslo	R	R'	λ (nm); ($\log \epsilon$)		
1	H	H	240 (4,26)	r 286 (4,15)	295 (4,16) 393 (4,32)
2	C ₆ H ₅	H	255 (4,36)	r 278 (4,24)	393 (4,31)
3	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	255 (4,39)	r 278 (4,27)	393 (4,32)
4	4-Cl-C ₆ H ₄	H	260 (4,46)	r 278 (4,30)	390 (4,41)
5	4-Br-C ₆ H ₄	H	262 (4,46)	r 280 (4,40)	389 (4,39)
6	4-I-C ₆ H ₄	H	264 (4,44)	r 280 (4,40)	389 (4,35)
7	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	255 (4,45)	r 280 (4,35)	395 (4,37)
8	4-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄	H	253 (4,41)	r 278 (4,34)	394 (4,36)
9	4-C ₆ H ₅ S-C ₆ H ₄	H	240 (4,28)	284 (4,49)	395 (4,34)
10	4-(C ₆ H ₅) ₂ N-C ₆ H ₄	H	238 (4,36)	277 (4,57)	400 (4,34)
11	C ₆ H ₅ -CH ₂	H	250 (4,21)	302 (4,24)	384 (4,20)
12	H	CH ₃	240 (4,26)	r 288 (4,12)	297 (4,14) 308 (4,27)
13	C ₆ H ₅	CH ₃	250 (4,47)	284 (4,31)	396 (4,43)
14	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	251 (4,40)	285 (4,24)	396 (4,35)
15	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	252 (4,39)	284 (4,27)	394 (4,36)
16	4-Br-C ₆ H ₄	CH ₃	252 (4,41)	282 (4,30)	393 (4,37)
17	4-I-C ₆ H ₄	CH ₃	252 (4,50)	r 282 (4,40)	394 (4,42)
18	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	249 (4,15)	283 (4,35)	398 (4,43)
19	4-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄	CH ₃	250 (4,48)	283 (4,32)	298 (4,39)
20	4-(C ₆ H ₅) ₂ S-C ₆ H ₄	CH ₃	r 246 (4,35)	274 (4,40)	396 (4,37)
21	4-(C ₆ H ₅) ₂ N-C ₆ H ₄	CH ₃	242 (4,34)	274 (4,50)	403 (4,34)
22	C ₆ H ₅ -CH ₂	CH ₃	247 (4,36)	286 (4,19)	398 (4,34)

r = rameno.

Obr. 1. Ultrafialové absorpčné spektrá (—) 1-fenyl-5-(5-nitrofurfurylidénamino)benzimidazolu; (---) 1-fenyl-2-metyl-5-(5-nitrofurfurylidénamino)benzimidazolu.



novému prechodu [12] sa pri sérii 1-(4-X-fenyl)-5-(5-nitrofurfurylidénamino)benzimidazolov prejavuje vo väčšine prípadov v podobe ramena a je v porovnaní so sériou 2-metylderivátov hypsochrómne posunutý. Pri azometínoch s nesubstituovaným iminodíkom (I a II) sa tento pás člení na dve maximá o približne rovnakej intenzite. Absorpčný pás v oblasti ~ 400 nm zodpovedá oscilácii elektrónov po celom konjugovanom systéme (K pás) [9] a je pri sérii 2-metylsubstituovaných derivátov batochrómne posunutý. Pri oboch sériách látok v prípade dietylaminoderivátov sa tento pás presúva do viditeľnej oblasti spektra. Na obr. 1 a z údajov v tab. 2 vidieť, že náhrada vodíka v polohe 2 benzimidazolu metylovou skupinou nemení podstatne charakter spektra.

Ďakujeme Ing. C. Peciarovi z Chemického ústavu SAV v Bratislave za vykonanie elementárnych analýz.

ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА (VIII)
АЗОМЕТИНЫ 5-НИТРО-2-ФУРАЛЬДЕГИДА
С 5-АМИНОБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ

Р. Када, А. Юрашек, Л. Эбрингер, Т. Стицаи

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Реакцией 5-нитро-2-фуральдегида с 1-R- и 1-R-2-метил-5-аминобензимидазолами в этаноле были получены соответствующие азометины, где $R = H, C_6H_5, 4-CH_3-C_6H_4, 4-Cl-C_6H_4, 4-Br-C_6H_4, 4-I-C_6H_4, 4-CH_3O-C_6H_4, 4-C_2H_5O-C_6H_4, 4-C_2H_5S-C_6H_4, 4-(C_2H_5)_2N-C_6H_4$ и $C_6H_5-CH_2$. При сравнении электронных спектров поглощения обеих серий веществ обнаружили, что при замещении водорода метильной группой в положении 2 бензимидазола не происходит изменение электронного спектра веществ.

Перевела Т. Диллингерова

ON FURAN DERIVATIVES (VIII)
AZOMETHINES OF 5-NITRO-2-FURALDEHYDE
WITH 5-AMINO BENZIMIDAZOLES

R. Kada, A. Jurášek, L. Ebringer, T. Sticzay

Department of Organic Chemistry, Slovak Technical University,
Bratislava

By the reaction of 5-nitro-2-furaldehyde with 1-R and 1-R-2-methyl-5-aminobenzimidazoles in ethanol, the corresponding azomethines were prepared, where R = H, C₆H₅, 4-CH₃-C₆H₄, 4-Cl-C₆H₄, 4-Br-C₆H₄, 4-I-C₆H₄, 4-CH₃O-C₆H₄, 4-C₂H₅O-C₆H₄, 4-C₂H₅S-C₆H₄, 4-(C₂H₅)₂N-C₆H₄ and C₆H₅-CH₂. Comparison of electron absorption spectra of both series of substances showed that the substitution of hydrogen by a methyl group in position 2 of benzimidazole does not result in any modification of their electron spectrum.

Translated by Z. Votický

LITERATÚRA

1. Kada R., Hulka A., Jurášek A., Štetinová J., *Chem. zvesti* **20**, 550 (1966).
2. Kada R., Jurášek A., Kováč J., *Sborník prác Chemickotechnologickej fakulty SVŠT*, **41**. Bratislava 1966.
3. Kada R., Jurášek A., *Chem. zvesti* **21**, 92 (1967).
4. Jurášek A., Kada R., *Chem. zvesti* (v tlači).
5. Giller S. A., *Furacilin i opyt jeho primenenija*. Izdatelstvo Akademii nauk Latvijsskoj SSR, Riga 1953.
6. Alexejeva L. N., *Antibakterialnije preparaty — proizvodnyje 5-nitrofurana*. Izdatelstvo Akademii nauk Latvijsskoj SSR, Riga 1963.
7. Shermann W. R., *J. Org. Chem.* **26**, 88 (1961).
8. Japon. pat. 14 029 (1965); *Chem. Abstr.* **63**, 13293 (1965).
9. Simonov A. M., Požarskij A. F., *Chim. geterocikl. sojed.* **2**, 203 (1965).
10. Ebringer L., Jurášek A., Kada R., *Folia Microbiol.* **12**, 151 (1967).
11. Hess K., Frahn H., *Ber.* **71**, 2627 (1938).
12. Leandri G., Mangini A., Montanari F., Passerini R., *Gaz. chim. ital.* **85**, 769 (1955).

Do redakcie došlo 16. 2. 1967

V revidovanej podobe 12. 7. 1967

Adresa autorov:

Ing. Rudolf Kada, CSc., Ing. Adolf Jurášek, CSc., Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.

Doc. RNDr. Libor Ebringer, CSc., Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, Šmeralova 2.

Ing. Tibor Sticzay, Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.