

Benzimidazoly (IV)

Príprava, infračervené a ultrafialové absorpčné spektrá 1-metyl-2-aryl-5-nitrobenzimidazolov

A. JURÁŠEK, R. KADA

*Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Opisuje sa príprava a interpretácia infračervených absorpčných spektier série 1-metyl-2-(4-X-fenyl)-5-nitrobenzimidazolov, kde X = H, CH₃, N(CH₃)₂, Cl, Br, I a COOCH₃. Ultrafialové absorpčné spektrá týchto látok sa porovnávajú so spektrami izomérnych 1-(4-X-fenyl)-2-metyl-5-nitrobenzimidazolov.

V predchádzajúcich prácach sme sa zaoberali syntézou a interpretáciou infračervených absorpčných spektier série 1-aryl-5-nitrobenzimidazolov a 1-aryl-5-aminobenzimidazolov [1, 2], ako aj série 1-aryl-2-metyl-5-nitrobenzimidazolov, resp. 5-aminobenzimidazolov [3]. V tejto práci sa zapodieva syntézou a interpretáciou infračervených a ultrafialových absorpčných spektier 1-metyl-2-aryl-5-nitrobenzimidazolov.

Z uvedených derivátov sa dosiaľ v literatúre opisuje len 2-fenyl-5-nitrobenzimidazol [4], 2-(4-metoxifyenyl)-5-nitrobenzimidazol a 2-(4-dimetylaminofenyl)-5-nitrobenzimidazol [5].

2-Arylbenzimidazoly sa podľa R. Weidenhagena [6, 8] výhodne pripravujú cyklizáciou 1,2-fenyléndiamínov s aromatickými aldehydmi vo vodnom alebo vodno-alkoholickom prostredí za prítomnosti octanu mednatého ako dehydrogenačného činidla. Namiesto octanu mednatého sa ako dehydrogenačné činidlo použil octan olivičitý v kyseline octovej [9, 10] a nitrobenzén [11]. Použitie nitrobenzenu má tú výhodu, že reakcia v ňom prebieha veľmi rýchlo, avšak vyžaduje pomerne drastické podmienky. Metóda dáva dobré výťažky a použili sme ju na syntézu v práci uvádzaných nitrobenzimidazolov.

Experimentálna časť

1-Metyl-2-fenyl-5-nitrobenzimidazol sme pripravili podľa [4]. Jeho bod topenia 189 °C je v súlade s údajom v spomínanej práci. 1-Metyl-2-(4-metoxifyenyl)-5-nitrobenzimidazol (b. t. 173 °C) a 1-metyl-2-(4-dimetylaminofenyl)-5-nitrobenzimidazol (b. t. 241—243 °C) sme získali podľa [5], kde sa pre prvý z nich uvádza b. t. 171 °C, kým pre druhý b. t. 238 °C. Ostatné nové 1-metyl-2-aryl-5-nitrobenzimidazoly sme pripravili týmto postupom:

16,7 g (0,1 mólu) 4-nitro-2-amino-*N*-metylanilínu sa rozpustí v malom množstve pyridínu a pridá sa 0,1 mólu príslušného aldehydu. Reakčná zmes sa povarí 5 až 20 minút a do vzniknutej Schiffovej bázy sa pridá ca 50 ml nitrobenzenu. Potom sa pri bode varu nitrobenzenu povarí 2 až 5 minút. Po ochladení reakčnej zmesi vykryštalizovaný benzimidazol sa odsaje, premyje éterom a prekryštalizuje sa z vhodného rozpúšadla.

Spektrálne merania

Infračervené absorpčné spektrá pripravených látok sa namerali na dvojlúčovom spektrofotometri UR-10 Zeiss v oblasti 1800—1200 cm⁻¹. Spektrá všetkých látok okrem

1-metyl-2-(4-karbmetoxyfenyl)-5-nitrobenzimidazolu sa namerali v kvetách z KBr o hrúbke 0,427 mm, pričom koncentrácia látok v chloroforme bola 0,025 M. Spektrum 1-metyl-2-(4-karbmetoxyfenyl)-5-nitrobenzimidazolu sa pre jeho veľmi slabú rozpustnosť nameralo v nujole. Chloroform p. a. používaný na spektrálne účely sa zbavil etanolu dvojnásobným prepustením cez kolónku naplnenú modrým silikagélom. Prístroj sa kalibroval na polystyrénovú fóliu. Presnosť odčítania frekvencií je $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Elektrónové absorpčné spektrá v blízkej ultrafialovej oblasti všetkých látok sa namerali na registračnom spektrofotometri ORD/UV-5 fy JASCO, Tokyo. Merania sa robili v 1 cm kvetách v etanole, pričom koncentrácia látok sa pohybovala v rozmedzí $0,3 \cdot 10^{-5}$ až $3 \cdot 10^{-5}$ M. Presnosť merania bola ± 1 nm.

Výsledky a diskusia

Syntetizované 1-metyl-2-(4-X-fenyl)-5-nitrobenzimidazoly, ich fyzikálne konštanty a elementárna analýza sú uvedené v tab. 1.

Všetky 5-nitro-2-substituované benzimidazoly okrem 1-metyl-2-(4-tolyl)-5-nitrobenzimidazolu sa pripravili kondenzáciou 4-nitro-2-amino-*N*-metylanilínu [12] s príslušnými benzaldehydmi v pyridíne. Vzniknuté azometínové deriváty sa neizolovali, ale pridaním nitrobenzénu pri jeho bode varu sa cyklizovali na príslušné benzimidazoly. V prípade 1-metyl-2-(4-tolyl)-5-nitrobenzimidazolu sa touto metódou dosahovali nízke výťažky ($\sim 30\%$) v dôsledku živičnatenia reakčných produktov. Preto sa tento derivát pripravil v 72 % výťažku Weidenhagenovou metódou.

Frekvencie väzieb 1-metyl-2-(4-X-fenyl)-5-nitrobenzimidazolov v infračervenej oblasti spektra sú uvedené v tab. 2, z ktorej vidieť, že na spektrách všetkých skúmaných látok sa v oblasti $1650\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ objavujú dva charakteristické pásy pri $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ a $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$. Intenzívnejší z týchto pásov je vo väčšine prípadov pás

Tabuľka 1

1-Metyl-2-(4-X-fenyl)-5-nitrobenzimidazoly

Číslo	X	Sumárny vzorec	M	Elementárna analýza				B. t. °C	Výťažok %
				vypočítané % zistené %					
				C	H	N	halogén		
1	CH ₃	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₂	267,27	67,34 67,27	4,90 5,06	15,70 15,75	—	168—170 (metanol)	74,2
2	Cl	C ₁₄ H ₁₀ ClN ₃ O ₂	287,69	58,44 58,21	3,50 3,60	14,60 14,58	12,32 12,70	197—199 (etanol)	72,6
3	Br	C ₁₄ H ₁₀ BrN ₃ O ₂	332,15	50,62 50,71	3,03 3,07	12,65 12,30	24,05 24,37	208—210 (etanol)	75,4
4	I	C ₁₄ H ₁₀ IN ₃ O ₂	379,16	44,47 44,22	2,65 2,59	11,11 11,04	33,38 33,60	222—223 (kyselina octová)	73,6
5	COOCH ₃	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₄	311,28	61,73 62,07	4,20 4,31	13,49 13,30	— —	284—285 (DMF)	77,6

DMF = dimetylformamid.

Tabuľka 2

Frekvencie väzieb 1-metyl-2-(4-X-fenyl)-5-nitrobenzimidazolov (cm^{-1})

Číslo	X	Frekvencie väzieb (cm^{-1})									
1	H	1624	1602	1535	1483	1456	1437	1382	1355	1330	1258
2	CH_3	1624	1605	1534	1488	1453	1438	1382	1354	1329	1260
3	OCH_3	1618	1605	1534	1488	1452	1435	1380	1352	1328	1260
4	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1617	—	1533	1492	1450	1437	1372	1350	1328	1258
5	Cl	1623	1611	1534	1481	1455	1435	1376	1353	1330	1257
6	Br	1623	1609	1535	1478	1454	1435	1375	1351	1329	1254
7	I	1624	1609	1534	1475	1453	1436	1375	1351	1329	1265
8	COOCH_3	1621	1598	1534	1482	1452	1437	1385	1351	1329	1258
			1604								1252

pri vyššej frekvencii. Tieto absorpčné pásy prináležia valenčným vibráciám väzieb $\text{C}=\text{N}$, resp. $\text{C}=\text{C}$. Približne pri tých istých frekvenciách sa objavujú absorpčné pásy aj v prípade izomérnych 1-(4-X-fenyl)-2-metyl-5-nitrobenzimidazolov [3]. Intenzívny, polohou stabilný pás pri $\sim 1535 \text{ cm}^{-1}$ prislúcha asymetrickým valenčným vibráciám skupiny NO_2 , kým absorpčný pás pri $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ symetrickým valenčným vibráciám skupiny NO_2 [13]. Vplyv elektrónodonórnych, resp. elektrónakceptórnych substituentov sa na polohu absorpčného pásu $\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$ neprejavuje. Z toho možno usudzovať, že nitroskupina v polohe 5-benzimidazolu je vyradená z konjugácie, keďže vplyv substituentov na polohu tohto pásu sa pri konjugovaných systémoch dokázal [14] (schéma 1).

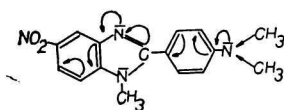


Schéma 1.

Okrem spomínaných absorpčných pásov sa na spektrách všetkých skúmaných látok objavujú v oblasti $1500\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ ďalšie absorpčné pásy, ktoré pravdepodobne zodpovedajú rovinným skeletálnym vibráciám [15], a pásy v oblasti 1400 až 1300 cm^{-1} , zodpovedajúce kruhovým systémom typu benzazolov [16].

V súvislosti so skúmaním vlastností benzimidazolov zaujímavé je aj štúdium prenosu elektrónov prostredníctvom benzénového jadra viazaného na dusík (p, π konjugácia), resp. na uhlík v polohe 2 (π, π konjugácia) imidazolového cyklu pomocou elektrónových spektier. Namerané spektrálne veličiny série 1-metyl-2-(4-X-fenyl)-5-nitrobenzimidazolov a 1-(4-X-fenyl)-2-metyl-5-nitrobenzimidazolov sú uvedené v tab. 3 a vynesené na obr. 1.

Z údajov v tab. 3 vidieť, že 2-fenylsubstituované deriváty vykazujú vo väčšine prípadov dve absorpčné maximá, z ktorých prvé (s výnimkou dimetylamino-derivátu) je omnoho intenzívnejšie. Prvé maximá sa objavujú v oblasti $256\text{--}273 \text{ nm}$ a zodpovedajú $\pi \rightarrow \pi^*$ elektrónovým prechodom benzenoidného systému modifikovaného

Tabuľka 3

Spektrálne veličiny 1-metyl-2-(4-X-fenyl)-5-nitrobenzimidazolov a 1-(4-X-fenyl)-2-metyl-5-nitrobenzimidazolov v ultrafialovej oblasti

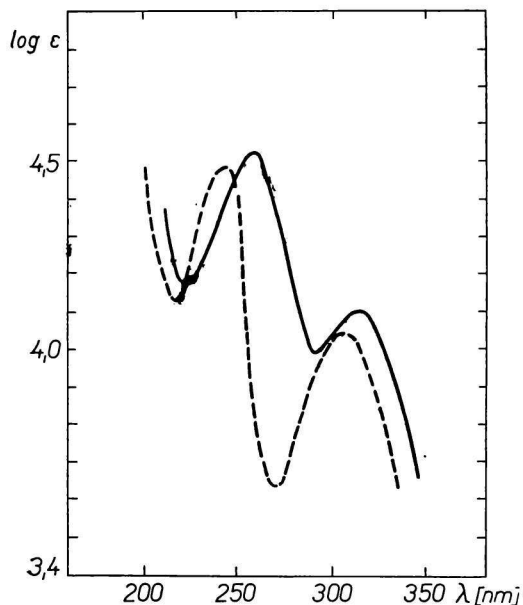
Číslo	R ₁	R ₂	λ (nm); (log ε)		
1	CH ₃	C ₆ H ₅	259 (4,52)	314 (4,10)	
2	CH ₃	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	262 (4,51)	317 (4,09)	
3	CH ₃	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	269 (4,48)	318 (4,08)	
4	CH ₃	4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	i 256 (4,24)	316 (4,49)	237 (4,33), i 365 (4,16)
5	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	264 (4,53)	315 (4,15)	
6	CH ₃	4-Br-C ₆ H ₄	265 (4,48)	315 (4,16)	
7	CH ₃	4-I-C ₆ H ₄	268 (4,53)	316 (4,18)	
8	CH ₃	4-CH ₃ OOC-C ₆ H ₄	273 (4,28)	r 312 (4,04)	r 230 (4,12)
9	C ₆ H ₅	CH ₃	242 (4,49)	306 (4,04)	
10	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	242 (4,62)	308 (4,15)	
11	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	243 (4,52)	305 (4,05)	
12	4-Br-C ₆ H ₄	CH ₃	244 (4,53)	306 (4,07)	
13	4-I-C ₆ H ₄	CH ₃	246 (4,52)	306 (4,01)	
14	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	242 (4,50)	310 (4,03)	
15	4-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	CH ₃	242 (4,52)	310 (4,03)	
16	4-C ₂ H ₅ S-C ₆ H ₄	CH ₃	242 (4,42)	r 306 (4,12)	268 (4,39)
17	4-(C ₂ H ₅) ₂ N-C ₆ H ₄	CH ₃	239 (4,42)	r 316 (4,09)	273 (4,45)
18	C ₆ H ₅ -CH ₂	CH ₃	242 (4,32)	306 (3,81)	

Poznámka:

i = inflexia; r = rameno.

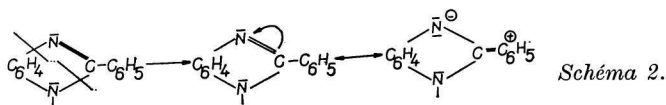
R₁ = substituent v polohe 1 benzimidazolu;

R₂ = substituent v polohe 2 benzimidazolu.



Obr. 1. Ultrafialové absorpčné spektrá.
 ————— 1-metyl-2-fenyl-5-nitrobenzimidazol;
 - - - 1-fenyl-2-metyl-5-nitrobenzimidazol.

amidinickým chromoforom [17]. Najväčší batochrómny posun tohto pásu (14 nm) vyvoláva elektrónakceptórna karbmetoxy skupina a mierny hypsochrómny posun dimetylaminoskupina. Je zaujímavé, že pri 2-fenylbenzimidazoloch sa v oblasti 240 až 250 nm objavuje absorpčný pás zodpovedajúci elektrónovým prechodom lokalizovaným v imidazolovom cykle, kým absorpčné pásy zodpovedajúce benzenoidnému prechodu zostávajú „skryté“. Zavedenie nitroskupiny do polohy 5-benzimidazolu má za následok, že sa výrazne prejaví benzenoidný $\pi \rightarrow \pi^*$ prechod, kým imidinicý zostáva „skrytý“. Absorpčné pásy pri 312—318 nm prináležia elektrónovým prechodom benzylidénimidinického systému (schéma 2).



Elektrónodonórne substituenty spôsobujú slabý batochrómny posun tohto pásu, kým skupina COOCH_3 slabý hypsochrómny posun. Okrem týchto pásov vykazujú derivát 4 a 8 ďalšie pásy v podobe ramena alebo inflexie.

Pri izomérnych 1-(4-X-fenyl)-2-metyl-5-nitrobenzimidazoloch sa vo väčšine prípadov objavujú dva absorpčné pásy. Intenzívny absorpčný pás pri ~ 240 nm zodpovedá elektrónovým prechodom spojeným s polarizáciou väzby $\text{C}=\text{N}$ v imidazolovom kruhu, kým pás v oblasti ~ 300 nm možno priradiť nitrobenzénovému chromoforu [17]. Absorpčný pás zodpovedajúci benzenoidnému prechodu je pri tejto skupine látok „skrytý“.

Z údajov v tab. 3 teda vyplýva, že premiestnenie fenylu 5-nitrobenzimidazolov z polohy 1 do polohy 2 má za následok, že absorpčné pásy zodpovedajúce elektrónovým prechodom lokalizovaným v imidazolovom cykle miznú a objavujú sa pásy zodpovedajúce benzenoidnému $\pi \rightarrow \pi^*$ elektrónovému prechodu.

Okrem toho z tab. 3 vidieť, že pri 1-fenylderivátoch charakter substituentov takmer neovplyvňuje polohu absorpčného pásu pri ~ 240 nm, čo poukazuje na to, že interakcia π elektrónov benzénového jadra viazaného na dusík s π elektrónmi imidazolového cyklu je obmedzená.

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

БЕНЗИМИДАЗОЛЫ (IV)

ПОЛУЧЕНИЕ, ИНФРАКРАСНЫЕ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ 1-МЕТИЛ-2-АРИЛ-5-НИТРОБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

А. Юрашек, Р. Када

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института, Братислава

Действием *n*-замещенных бензальдегидов на 4-нитро-2-амино-*N*-метиланилин в нитробензоле были получены новые 1-метил-2-(4-X-фенил)-5-нитробензимидазолы, где $\text{X} = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{COOCH}_3$. Обсуждаются инфракрасные спектры поглощения полученных веществ, а также веществ, в которых $\text{X} = \text{H}, \text{OCH}_3$ и $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ в области $1800\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$. Электронные спектры поглощения в близкой ультрафиолетовой области сравниваются со спектрами изомерных 1-(4-X-фенил)-2-метил-5-нитробензимидазолов. Обнаружилось, что перемещение фенильной группы 5-нитробензимидазолов из

положения 1 в положение 2 вызывает появление полос поглощения, соответствующих бензолоидному $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу электронов, в то время, как полосы, соответствующие переходу в цикле имидазола остаются «скрытыми».

Перевела Т. Диллингерова

BENZIMIDAZOLES (IV)
PREPARATION, INFRA-RED AND ULTRA-VIOLET ABSORPTION
SPECTRA OF 1-METHYL-2-ARYL-5-NITROBENZIMIDAZOLES

A. Jurášek, R. Kada

Department of Organic Chemistry, Slovak Technical University,
Bratislava

By treatment of 4-nitro-2-amino-*N*-methylaniline with *p*-substituted benzaldehydes in nitrobenzene new 1-methyl-2-(4-*X*-phenyl)-5-nitrobenzimidazoles were prepared, where *X* = CH₃, Cl, Br, I, COOCH₃. Infra-red absorption spectra of the described substances and those, where *X* = H, OCH₃ and N(CH₃)₂ in the 1800–1200 cm⁻¹ range are discussed and the electron absorption spectra in the near ultra-violet region are compared with those of isomeric 1-(4-*X*-phenyl)-2-methyl-5-nitrobenzimidazoles. It was found that the displacement of phenyl group from carbon C₍₁₎ to C₍₂₎ in 5-nitrobenzimidazoles resulted in formation of absorption bands corresponding to the benzenoid $\pi \rightarrow \pi^*$ electron transition, whereas bands attributed to the electron transition in the imidazole ring remain „hidden“.

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. Brand K., Wild W., *Ber.* **56**, 119 (1923).
5. Nemecký patent 1 137 625; *Chem. Abstr.* **59**, 11515 (1963).
6. Weidenhagen R., *Ber.* **69**, 2263 (1963).
7. Weidenhagen R., Wegner H., *Ber.* **71**, 2124 (1938).
8. Weidenhagen R., Train G., Wegner H., Nordström L., *Ber.* **75**, 1936 (1942).
9. Stephens F. F., Brower J. D., *J. Chem. Soc.* **1949**, 2971.
10. Stephens F. F., Brower J. D., *J. Chem. Soc.* **1950**, 1722.
11. Jerchel D., Fischer H., Kracht M., *Ann.* **575**, 166 (1952).
12. Braday O. L., Day J. N. E., Reynolds C. V., *J. Chem. Soc.* **1929**, 2264.
13. Franzel R. Y., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1265 (1952).
14. Nakanishi K., *Infrared Absorption Spectroscopy*. Ruský preklad: *Infrakrasnyje spektry i strojenije organičeskich sojedinenij*, 61. Izdatelstvo Mir, Moskva 1965.
15. Rabiger D. J., Joulié M. M., *J. Org. Chem.* **29**, 476 (1964).
16. Morgan K. J., *J. Chem. Soc.* **1961**, 2343.
17. Leandri G., Mangini A., Montanari F., Passerini R., *Gazz. chim. ital.* **85**, 769 (1955).

Do redakcie došlo 16. 2. 1967

V revidovanej podobe 2. 12. 1967

Adresa autorov:

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