

# Furanderivate. XX. Herstellung und Absorptionsspektren der [5-(Nitrophenyl)-2-furfuryliden]pyridincarboxylhydrazone

R. FRIMM und Š. KOVÁČ

*Institut für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava 1*

Eingegangen am 27. Januar 1969

Durch Kondensation der Hydrazide von Pyridincarboxylsäuren mit 5-(4-Nitrophenyl)-2-furfural, 5-(3-Nitrophenyl)-2-furfural und 5-(2-Nitrophenyl)-2-furfural wurden 9 neue 2,5-disubstituierte Furanderivate synthetisiert. In der vorliegenden Arbeit werden die Ultrarot- und Ultraviolettabsorptionsspektren der synthetisierten Stoffe interpretiert.

By condensation of hydrazides of pyridinecarboxylic acids with 5-(4-nitrophenyl)-2-furaldehyde, 5-(3-nitrophenyl)-2-furaldehyde and 5-(2-nitrophenyl)-2-furaldehyde nine new, 2,5-disubstituted furane derivatives were prepared. Infrared and ultraviolet absorption spectra of the synthesized substances are interpreted.

Im Rahmen eines Studiums der Synthese der biologisch wirksamen Furanderivate [1–4] wurden auf der Basis von 5-(4-, 3- und 2-Nitrophenyl)-2-furfuralen neue Stoffe hergestellt, die sich durch eine verhältnismäßig hohe, in vitro geprüfte tuberkulostatische Wirksamkeit auszeichnen [5, 6].

## Experimenteller Teil

### *Kondensation des 5-(3-Nitrophenyl)-2-furfurals und des 5-(4-Nitrophenyl)-2-furfurals mit Hydraziden der Pyridincarboxylsäuren*

Ein Gemisch von 0,02 Mol 5-(4-Nitrophenyl)-2-furfural und 450 ml Äthanol (im Falle des 5-(3-Nitrophenyl)-2-furfurals 200 ml Äthanol) wird in einem Kolben mit Rückflußkühler bis zum Siedepunkt erhitzt. In die siedende alkoholische Lösung werden 0,02 Mol des entsprechenden Hydrazids der Pyridincarboxylsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird am siedenden Wasserbad 50 Minuten erhitzt, wobei sich bereits während des Erhitzens das Kondensationsprodukt ausscheidet, das nach dem Abkühlen der Lösung abgesaugt wird. Eine weitere Menge des Produkts wird durch Einengen des Filtrats auf 150 ml (im Falle des 5-(3-Nitrophenyl)-2-furfurals auf 75 ml) gewonnen. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Dioxan, gegebenenfalls aus einem Gemisch von Dimethylformamid und Wasser gereinigt.

*Kondensation des 5-(2-Nitrophenyl)-2-furfurals mit Hydraziden  
der Pyridincarboxylsäuren*

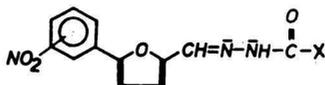
0,015 Mol 5-(2-Nitrophenyl)-2-furfural werden in der Hitze in 80 ml 96%igen Äthanol gelöst und 0,015 Mol des Hydrazids der entsprechenden Pyridincarboxylsäure hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird in einem Kolben unterm Rückflußkühler 60 Minuten erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches nach 4stündigem Stehenlassen im Kühlschrank bei  $-10^{\circ}\text{C}$  werden die ausgeschiedenen Kriställchen abfiltriert. Nach dem Einengen des Filtrats schied sich daraus nach 24stündigem Stehenlassen ein weiterer Anteil des Kondensationsproduktes aus. Beide Anteile der Produkte wurden vereinigt und aus Äthanol umkristallisiert.

Die Ausgangsstoffe 5-(2-, 3-, 4-Nitrophenyl)-2-furfurale und die entsprechenden Hydrazide der Pyridincarboxylsäuren werden gemäß [6, 7] hergestellt.

In der vorliegenden Arbeit werden die synthetisierten Stoffe sowohl im Text als auch in den Tabellen mit römischen Ziffern bezeichnet. Die Ausbeuten, die Schmelzpunkte und die Ergebnisse der Elementaranalyse der hergestellten Stoffe werden in Tabelle I angeführt.

Tabelle I

Übersicht der [5-(2-Nitrophenyl)-2-furfuryliden]pyridincarboxylhydrazone,  
[5-(3-Nitrophenyl)-2-furfuryliden]pyridincarboxylhydrazone  
und der [5-(4-Nitrophenyl)-2-furfuryliden]pyridincarboxylhydrazone



Stoff	Stellung —NO <sub>2</sub>	—X	Berechnet/gefunden			Ausbeute [%]	Fp. °C
			% C	% H	% N		
I	4-	4-pyridyl	60,71	3,59	16,66	89	260—271
			60,80	3,53	16,72		
II	4-	3-pyridyl	60,71	3,59	16,66	92	259—263
			60,50	3,67	16,43		
III	4-	2-pyridyl	60,71	3,59	16,66	89	220—222
			60,41	3,51	16,96		
IV	3-	4-pyridyl	60,71	3,59	16,66	86	237—247
			61,05	3,48	16,92		
V	3-	3-pyridyl	60,71	3,59	16,66	86	223—226
			60,40	3,57	16,70		
VI	3-	2-pyridyl	60,71	3,59	16,66	89	191—194
			60,52	3,50	17,01		
VII	2-	4-pyridyl	60,71	3,59	16,66	65	176—180
			60,36	3,53	17,00		
VIII	2-	3-pyridyl	60,71	3,59	16,66	93	187—191
			60,87	3,60	16,70		
IX	2-	2-pyridyl	60,71	3,59	16,66	91	160,5—162
			60,49	3,65	16,74		

Schmelzpunkte bestimmt auf dem Boetius-Gerät. Die angeführten Werte sind nicht korrigiert.

## Spektromessungen

Die Ultrarotabsorptionsspektren der synthetisierten Stoffe wurden mit einem Doppelstrahl-Spektrophotometer UR-10 Zeiss im Bereich  $1700-670\text{ cm}^{-1}$  mittels der KBr-Technik gemessen (3 mg des Stoffs/1 g KBr), infolge der Unlöslichkeit dieser Stoffe in geeigneten organischen Lösungsmitteln. Die Kalibrierung des Geräts auf die Wellenzahl wurde mit einer Polystyrolfolie von einer Dicke von  $25\text{ }\mu\text{m}$  durchgeführt.

Die Ultravioletabsorptionsspektren der geprüften Stoffe wurden mit einem Doppelstrahl-Spektrophotometer Perkin-Elmer, Modell 450 in Dioxan bei einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-4}-5 \cdot 10^{-5}$  m in Küvetten von einer Dicke von 1 cm gemessen.

## Ergebnisse und Diskussion

Bei der Synthese werden, mit Ausnahme des Stoffs VII, hohe Ausbeuten erzielt, u. zw. 86–94%. Ein Einfluß der Stellung der  $-\text{NO}_2$ -Gruppe am Benzolkern, ebenso auch der Pyridylrest, gelangt in den Ausbeuten nicht zum Ausdruck. Die synthetisierten Stoffe weisen ein verhältnismäßig breites Intervall der Schmelzpunkte auf, die bei den Stoffen I, IV, VII am ausgeprägtesten sind, was wahrscheinlich durch die Anwesenheit der *S-cis*-Isomeren und *S-trans*-Isomeren [1, 2, 8, 9] verursacht wird. Der breite Abstand der Schmelzpunkte bei den durch Kondensation von 5-substituierten Furfuralen mit Hydraziden der Pyridincarboxylsäuren erhaltenen Stoffen wird auch von den Autoren [10, 11] angeführt.

Tabelle 2

Ultrarot- und Ultraviolettspektalangaben der untersuchten Stoffe

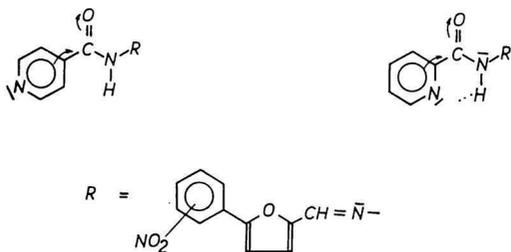
Stoff	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\log \epsilon$	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\log \epsilon$	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\log \epsilon$
I	1668 sst	1522 sst	1338 sst	383,0	4,37	319,0	3,94	283,8	3,92
II	1660 sst 1678 Vorsp.	1519 sst	1338 sst	376,8	4,46	295,6	4,14		
III	1680 sst 1694 sst	1519 sst	1339 sst	386,2	4,36	302,7	4,04	273,9	3,96
IV	1681 sst 1670 Vorsp.	1534 sst	1353 sst	344,3	4,53	363,2	4,39	256,0	4,39
V	1662 sst	1534 sst	1355 sst	342,6	4,52	252,8	4,19		
VI	1697 sst 1684 Vorsp.	1534 sst	1355 sst	349,6	4,43	260,0	4,19		
VII	1659 sst	1534 sst	(1350) m	334,3	4,37	270,9	4,07		
VIII	1658 sst	1533 sst	(1350) m	330,9	4,27	256,5	4,06		
IX	1672 sst	1530 sst	1349 m	335,5	4,29	259,6	4,06		

$\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ],  $\lambda_{\text{max}}$  [nm],  $\epsilon$  [ $\text{l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ].

Frequenzen der nach der KBr-Technik gemessenen Bindungen. Werte in Klammern sind nur annähernde. Die  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bei sämtlichen untersuchten Stoffen befinden sich bei  $\sim 1623\text{ cm}^{-1}$ .

sst — sehr stark, m — mittel, Vorsp. — Vorsprung.

Die höchsten Werte der Frequenzen der C=O-Bindungen werden bei den Verbindungen *III*, *VI* und *IX* (Tabelle 2) wahrgenommen, was wahrscheinlich durch Interaktion des Wasserstoffatoms in der N—H-Gruppe mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom im Pyridin verursacht wird. Es kann angenommen werden, daß dann bei den 2-Pyridylderivaten eine geringere Interaktion des aromatischen Systems des Pyridinkerns mit der Carbonylgruppe zur Geltung gelangt, als bei den 4-Pyridylderivaten:

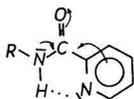


Im Falle der Frequenzen der Bindungen der Nitrogruppen ( $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ ) sind diese bei den 4-Nitrophenylderivaten (bei den Verbindungen *I*, *II* und *III*) die niedrigsten, was auf die Möglichkeit einer mesomeren Interaktion des Nitrophenylrestes mit dem übrigen Teil des Moleküls hinweist [1, 2].

Diese Frequenzen sind bei den 2- und 3-Nitrophenylderivaten ( $\nu_{as}(\text{NO}_2) \sim 1534 \text{ cm}^{-1}$ ) die gleichen, was darauf hindeutet, daß bei diesen Verbindungen vor allem Induktionswirkungen zur Geltung gelangen können. Diese Annahme stimmt auch mit den Ultraviolett Spektralangaben (Tabelle 2), mit den polarographischen Angaben [11] und mit jenen Angaben überein, die in den Arbeiten [1, 2, 6] angeführt werden.

Im Falle  $\nu_s(\text{NO}_2)$  ist es nicht möglich, eine solche Abhängigkeit wahrzunehmen wie bei  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ , u. zw. infolge einer beträchtlichen Überdeckung der Banden im Bereich  $1330\text{--}1360 \text{ cm}^{-1}$ .

Aus den Ultraviolett Spektralangaben der untersuchten Stoffe (Tabelle 2) ergibt sich, daß  $\lambda_{max}$  bei den 4-Nitrophenylderivaten die größte ist. In der Reihe der 2-, 3-, 4-Pyridylderivate werden die höchsten Werte  $\lambda_{max}$  bei den 2-Pyridylderivaten beobachtet, was man damit zu erklären vermag, daß sich infolge der Interaktion des Wasserstoffs der N—H-Gruppe mit dem freien Elektronenpaar des Pyridinstickstoffs das konjugierte System vergrößert:



## Literatur

1. Frimm R., Kováč Š., Kováč J., Bencze K., *Chem. Zvesti* **22**, 447 (1968).
2. Frimm R., Kováč Š., Kováč J., Bencze K., *Chem. Zvesti* **22**, 369 (1968).
3. Frimm R., Kováč Š., *Zborník prác Chemickotechnologickej fakulty SVŠT*, S. 29. Bratislava 1969.
4. Kruzmetral V., Aleksejeva L. N., Zille A., Frimm R., *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR (Medicina)* **12** (257), 129 (1968).
5. Hiller S. A., Medne K. K., Frimm R., *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis* **7**, 133 (1969).
6. Frimm R., *Kandidatur-Dissertationsarbeit*. Slowakische Technische Hochschule. Bratislava 1967.
7. Frimm R., Kováč J., Jurášek A., *Zborník prác Chemickotechnologickej fakulty SVŠT*, S. 35. Bratislava 1967.
8. Allen C. F. H., Richmond J. H., *J. Org. Chem.* **2**, 222 (1937).
9. Thesing J., Witzel D., *Chem. Ber.* **88**, 117 (1955).
10. Hauro Saikachi, Zenosuke Aramaki, Takasi Aoki, *Pharm. Bull. Tokyo* **3**, 194 (1955).
11. Stradinš J. P., Rejehman G. O., Frimm R., *Chim. Geter. Sojed.*, Nr. 4, 582 (1969).

Übersetzt von K. Ullrich