

А. В. Гутцайт, К. А. Балодис, И. А. Мейровиц

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АНГИДРИДА БЕНЗО[*k,l*]СЕЛЕНОКСАНТЕН-3,4-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Реакцией ангидрида 4-нитронафталин-1,8-дикарбонной кислоты с цинклатом 2-аминобензоселенола и последующим воздействием на реакционную смесь изоамилнитрита синтезирован ангидрид бензо[*k,l*]селеноксатен-3,4-дикарбонной кислоты. Реакцией последнего с первичными аминами синтезирован ряд соответствующих имидов.

Имиды бензо[*k,l*]ксатен- и бензо[*k,l*]тиоксатен-3,4-дикарбонной кислоты известны прежде всего как эффективные, отличающиеся высокой фотостабильностью люминесцентные красители для синтетических волокон, пластмасс и неполярных сред [1—4]. На их основе создан ряд высококонтрастных жидкокристаллических композиций [5, 6]. Группой японских авторов разработаны высокочувствительные к видимой части спектра фотополимеризующиеся композиции, содержащие в качестве фотоинициатора реакции полимеризации производные бензо[*k,l*]ксатен- и бензо[*k,l*]тиоксатен-3,4-дикарбонных кислот в смеси с *N*-фенилглицином (ФГ) [7, 8]. Авторы [7] полагают, что при взаимодействии бензотиоксатенового красителя (БТКК) в возбужденном триплетном состоянии с ФГ образуется комплекс с переносом заряда, диссоциирующий на анион-радикал БТКК^{•-} и катион-радикал ФГ^{•+}. Последний декарбоксилируется с образованием нейтрального фениламинотетилевого радикала, инициирующего полимеризацию композиции. Очевидно, что одним из важных факторов, определяющих эффективность фотоинициатора полимеризации, является скорость интеркомбинационной конверсии БТКК* → ³БТКК*. Конверсия возрастает при введении в молекулу красителя-сенсibilизатора тяжелых атомов [9], поэтому замена атома серы на селен в цикле БТКК может повысить эффективность фотосенсibilизатора.

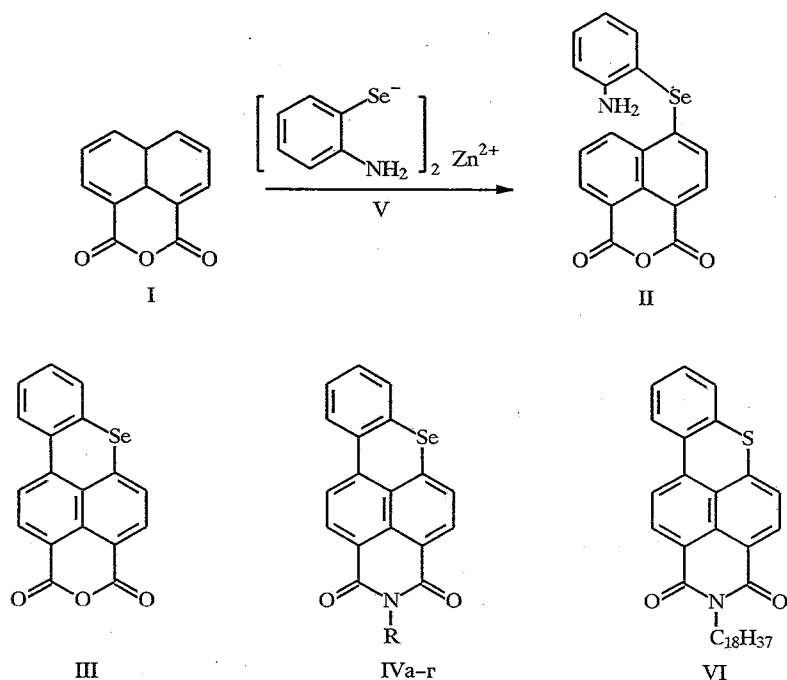
Целью настоящей работы являлся синтез ранее не известного ангидрида бензо[*k,l*]селеноксатен-3,4-дикарбонной кислоты III и ряда имидов IV для изучения их спектрально-люминесцентных и донорно-акцепторных свойств.

Ангидрид бензо[*k,l*]тиоксатен-3,4-дикарбонной кислоты обычно получают конденсацией 4-нитро- или 4-галогеннафталевых ангидридов с 2-аминобензотиолом [2, 9, 10]. Образующийся ангидрид 4-(2-аминофенилтио)нафталин-1,8-дикарбонной кислоты циклизуют по Пшорру без выделения из реакционной смеси [2, 9].

Использование 2-аминобензоселенола для синтеза ангидрида III представляется затруднительным вследствие легкости его окисления и фотонестабильности, поэтому нами была использована стабильная цинковая соль V, легко синтезируемая из 2,2-динитрофенилдиселенида [11].

Конденсация 4-нитронафталевого ангидрида (I) с цинклатом V гладко протекает в ДМФА. Образующийся ангидрид II, не выделяя, подвергли циклизации действием изоамилнитрита.

Реакцией ангидрида III с алифатическими аминами при кипячении в 2-метоксиэтаноле получен ряд имидов IVa—г с хорошими выходами. Все соединения — оранжевого цвета, кристаллические вещества, интенсивно люминесцирующие в растворах в зеленой области спектра: $\lambda_{\text{max}}^{\text{Фл}}$ в бензоле ~512...550, в ДМФА ~540...550 нм.



a R = C₄H₉; б R = C₆H₁₁; в R = C₁₈H₃₇; г R = CH₂CH₂OH

Состав и строение полученных соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК, УФ и ПМР спектрами. Как видно из таблицы, имиды IVa—г имеют близкие спектральные данные. Для сравнения с тиааналогами синтезирован образец октадецилимида VI, предложенного ранее в качестве люминесцирующего красителя для неполярных сред [4]. Спектральные данные для соединения VI в литературе отсутствуют.

Для ИК спектров имидов IVa—г характерны два максимума поглощения имидных карбонилы при 1642...1654 и 1687...1693 см⁻¹, аналогичные таковым для имида VI и соответствующих тиааналогов [10].

УФ спектры ангидрида III и имидов IVa—г в целом также соответствуют спектрам тиопроизводных, за исключением спектров, снятых в растворах бензола. В данном случае у имидов IV два длинноволновых максимума (при 455 и 470 нм) имеют равную интенсивность и на спектрах представляют собой горизонтальное плато. Для ангидрида III и имидов IVa—г наблюдается небольшой батохромный сдвиг в длинноволновых максимумах поглощения по сравнению с тиааналогами (6 нм для соединений IVв и VI в ДМФА), что не столь существенно при переходе от соответствующих производных ксантена к производным тиоксантена (~27...35 нм) [1, 10].

Спектры ПМР, снятые для соединений IVв и VI, также соответствуют предлагаемым структурам*. Наиболее существенный сильнополюсный сдвиг за счет усиления электронодонорных свойств гетероатома при переходе от IVв к VI наблюдается для сигналов протонов при C₆ и C₁ (0,28 и 0,19 м. д. соответственно).

Исследование спектрально-люминесцентных свойств синтезированных соединений явится предметом следующей публикации.

* Авторы выражают благодарность М. Петровой, Р. Кампаре и И. Гуделе за снятие спектров ПМР и УФ.

Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Т _{пл.} °С	ИК спектр, ν см ⁻¹ , C=O	УФ спектр		Спектр ПМР, δ , м.д. (КССВ, Гц)	Выход, %
			Растворитель	$\lambda_{\text{max, nm}}$ (lg ϵ)		
III	290...292	1763, 1717	ДМФА	470(4,35), 378(3,64), 345(3,89), 333пл(3,88), 292(4,05)		60
IVa	185...187	1687, 1647	Бензол	456...469(4,35), 372(3,40), 345(3,89), 335(3,89)		77
IVб	244...245	1693, 1654	Бензол	456...469(4,34), 373(3,42), 345(3,88), 331(3,89)		86
			ДМФА	465(4,38), 373(3,42), 345(3,90), 334(3,90)		
IVв	108	1687, 1645	Бензол	355...470(4,35), 373(3,40), 344(3,85), 326(3,86)	8,64 (1H, д, 2-H, J = 8,40), 3,4 (1H, д, 5-H, J = 7,9), 8,31 (1H, д, 1-H, J = 8,4), 8,25 и 7,40 (4H, м, 8-11-H), 7,74 (1H, д, 6-H, J = 7,9), 4,09 (2H, т, N—CH ₂ —), 1,76...0,91 (35H, м, (CH ₂) ₁₆ CH ₃)	94
			ДМФА	467(4,33), 375(3,42), 346(3,86), 322(3,85)		
IVг	212...214	1688, 1642	ДМФА	466(4,35), 374(3,30), 345(3,83), 334(3,83)		64
VI	112,5	1690, 1645	Бензол	471(4,27), 452(4,30), 380(3,51), 345(3,65), 323(3,70)	8,57 (1H, д, 2-H, J = 8,1), 8,39 (1H, д, 5-H, J = 7,9), 8,12 (1H, д, 1-H, J = 8,1), 8,18 и 7,35 (4H, м, 8-11-H), 7,46 (1H, д, 6-H, J = 7,9), 4,11 (2H, т, N—CH ₂ —), 1,79...0,91 (35H, м, (CH ₂) ₁₆ CH ₃)	61
			ДМФА	456(4,21), 380(3,50), 345(4,20)		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на приборе Specord M-80 и Specord IR-75 для суспензий в парафиновом масле и гексахлорбутадиене, УФ спектры — на спектрофотометре Specord UV-vis, спектры ПМР — на приборе Bruker WH-90/DS (90 МГц), внутренний стандарт ГМДС. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol (элюент бензол—ацетонитрил, 6 : 1). Проявление в УФ свете.

Данные элементного анализа на С, Н, N и S соответствуют расчетным.

Ангидрид бензо[*k*,*l*]селеноксатен-3,4-дикарбоновой кислоты (III). К суспензии 0,2 г (0,82 ммоль) ангидрида I в 3 мл ДМФА при 40 °С в атмосфере аргона прибавляют 0,2 г (0,49 ммоль) цинковой соли II. Через 1 ч к реакционной смеси добавляют 0,2 мл (1,39 ммоль) изоамилнитрита и нагревают при 70...80 °С в течение 30 мин до начала кристаллизации. Реакционную смесь оставляют на 12 ч при 2...5 °С в рефрижераторе. Осадок отфильтровывают, промывают метанолом, водой, сушат при 100 °С и кристаллизуют из ацетангирида. Получают 0,17 г (60%) соединения III.

N-Октадецилиамид бензо[*k*,*l*]селеноксатен-3,4-дикарбоновой кислоты (IVв). К раствору 0,2 г (0,57 ммоль) ангидрида III в 20 мл 2-метоксизтанола прибавляют 0,19 г (0,70 ммоль) октадециламина и кипятят с обратным холодильником 10 ч. Реакционную смесь охлаждают, осадок

отфильтровывают, промывают эфиром, водой и сушат при 110 °С. Получают 0,32 г (94%) имида IVв. Соединения IVа,б,г получены аналогично (см. табл.).

N-Октадецилимид бензо[*k,l*]тиоксантен-3,4-дикарбоновой кислоты (VI). Суспензию 0,4 г (1,31 ммоль) ангидрида бензо[*k,l*]тиоксантен-3,4-дикарбоновой кислоты и 0,44 г (1,64 ммоль) октадециламина в 25 мл 2-метоксиэтанола кипятят 3,5 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают 10 мл этанола. Хроматографируют на колонке с силикагелем (40/100, Хемапол, Прага), элюент бензол. Упаривают растворитель и получают 0,45 г (51,5%) соединения VI. После кристаллизации из гексана—этанола (2:1) выделяют оранжевые игольчатые кристаллы имида VI.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peters A. T., Behesti Y. S. S.* // J. Soc. Dyers and Colour. — 1989. — Vol. 105. — P. 29.
2. *Kadhim D. M., Mak K. H., Peters A. T.* // J. Soc. Dyers and Colour. — 1982. — Vol. 98. — P. 56.
3. Pat. 1444489 Fr. / *Farbwerke Hoechst* // C. A. — 1967. — Vol. 66. — 66735.
4. Pat. 1913612 Eur. / *Fuchs O., Merkle K., Troester H.* // C. A. — 1970. — Vol. 73. — 111646.
5. Pat. 3960753 USA / *Larrabee R. D.* // C. A. — 1976. — Vol. 86. — 10642.
6. Pat. 76633 Eur. / *Kaneko M., Ozawa T.* // C. A. — 1983. — Vol. 99. — 46062.
7. *Yamaoka T., Zhang Y., Koseki K.* // J. Appl. Polim. Sci. — 1989. — Vol. 38. — P. 1271.
8. Pat. 276016 Eur. / *Kawabata M., Harada M., Takimoto Y.* // C. A. — 1988. — Vol. 110. — 125439.
9. *Kadhim A. M., Peters A. T.* // Tetrahedron. — 1974. — Vol. 30. — P. 2245.
10. *Grayshan P. H., Kadhim A. M., Peters A. T.* // J. Heterocycl. Chem. — 1974. — Vol. 11. — P. 33.
11. *Bogert M. T., Andersen C. N.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1924. — Vol. 46. — P. 1912; Chem. Zentrbl. — 1925. — Bd 2. — S. 655.

Рижский технический университет,
Химико-технологический факультет,
Рига LV-1048

Поступило в редакцию 07.09.93