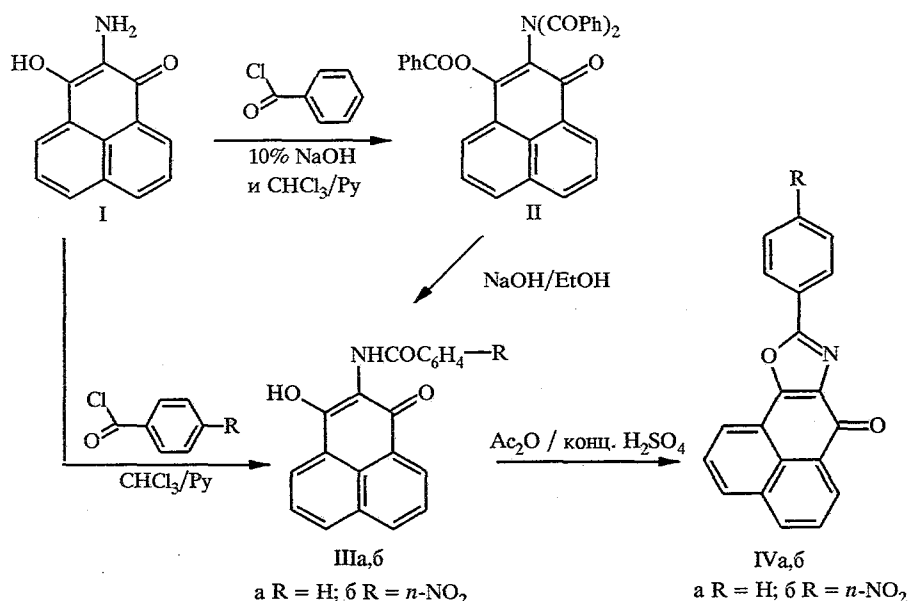


К. А. Балодис, И. А. Мейровиц, М. В. Петрова

ОКСАЗОЛЫ НА ОСНОВЕ 2-АМИНО-3-ГИДРОКСИФЕНАЛЕНОНА

Синтезированы 2-фенил- и 2-(*n*-нитрофенил)-4Н-феналено[1,2-*d*]оксазол-4-оны на основе 2-амино-3-гидроксифеналенона.

Ряд производных 2,5-диарилоксазола, а также нафталевой кислоты относятся к числу эффективных органических люминофоров [1]. В настоящей работе изучалась возможность синтеза соединений, включающих обе эти структуры — оксазольную и нафталевую — в одной молекуле. Из литературных данных известно, что из *o*-аминофенолов бензоксазолов получено больше, чем каким-либо другим путем [2]. Было показано, что при кипячении *o*-аминофенола с уксусным ангидридом [3] или 8-гидрокси-9-аминофлуорантена с уксусным ангидридом или бензоилхлоридом в присутствии 10% раствора едкого натра [4] образуются соответствующие *N,O*-диацетильное или *N,O*-добензоильное производные. Для достижения нашей цели в качестве исходного соединения мы использовали 2-амино-3-гидроксифеналенон (I) [5]. При бензоилировании соединения I в виде суспензии в бензоилхлориде в присутствии 10% раствора едкого натра, в отличие от бензоилирования *o*-аминофенола или 8-гидрокси-9-аминофлуорантена, образуется трибензоилпроизводное 2-(*N,N*-добензоиламино)-3-бензоилгидроксифеналенон (II) (73%), о чем свидетельствует отсутствие полосы поглощения группы NH в ИК спектре в районе 3300...3000 см<sup>-1</sup> и сигналов OH и NH протонов в спектре ПМР соединения II. В аналогичных условиях при использовании *n*-нитробензоилхлорида нам не удалось получить соответствующее три-*n*-нитробензоильное производное. Поэтому бензоилирование соединения I *n*-нитробензоилхлоридом (а также и незамещенным бензоилхлоридом) при молярном соотношении 1 : 1,14 (1 : 2,4) провели в хлороформе в присутствии сухого пиридина. В данном



случае основными продуктами реакции являются соединения IIIa (40%) и IIIб (53%). При увеличении молярного отношения 2-амино-3-гидрокси-феналена к бензоилхлориду до 1 : 7,4 из реакционной смеси было выделено соединения II с выходом 30%. Соединение IIIa с выходом 92% было получено также и щелочным гидролизом трибензоилпроизводного II. Соединения IIIa,б в уксусном ангидриде с каталитической добавкой конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> циклизуются в оксазолы IVa, б.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР зарегистрированы на приборе Bruker WH-90/DS (90 МГц) в CDCl<sub>3</sub> и ДМСО-*d*<sub>6</sub>, химические сдвиги протонов приведены в м. д. относительно внутреннего стандарта ТМС. Отнесение некоторых сигналов протонов нафталинового кольца проводили с учетом данных работы [6]. Однако полный анализ более сильно связанных спиновых систем нафталинового и фенильного фрагментов в полученных соединениях не проводили ввиду неоднозначности отнесения перекрывающихся резонансных сигналов. ИК спектры регистрировали на спектрометре Spersord M-80 в виде суспензии в вазелиновом масле, УФ спектры — на спектрометре Spersord M-40.

**2-Дибензоиламино-3-бензоилгидроксифеналенон (II).** А. К суспензии 0,8 г (3,8 ммоль) соединения I в 7,7 г (54,8 ммоль) бензоилхлорида добавляют по каплям при перемешивании 80 мл 10% раствора NaOH в течение 30 мин. Через 15 мин смолообразную массу обрабатывают этанолом. Выделившееся светло-желтое мелкокристаллическое вещество отфильтровывают и промывают водой. Выход соединения II 1,45 г (73%). *T*<sub>пл</sub> 210...212 °С (из толуола). ИК спектр (тонкий слой): 1754 (C=O, сл. эф.), 1704 (C=O, амид), 1684 (C=O, амид), 1640 (C=O), 1600 (C=C), 1578 см<sup>-1</sup> (C=C). УФ спектр (в СНСl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ): 330 (3,84), 365 (4,06), 402 нм (4,04). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 8,68 (1H, д. д., <sup>3</sup>J = 8,0, <sup>4</sup>J = 1,5 Гц, H-9); 8,27 (1H, д. д., <sup>3</sup>J = 8,0, <sup>4</sup>J = 1,5 Гц, H-4); 8,11...7,13 м. д. (19H, м, 3C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>). Найдено, %: С 78,12; Н 4,00; N 2,75. C<sub>34</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 78,00; Н 4,04; N 2,68.

Б. К смеси 0,5 г (2,4 ммоль) кетона I и 2,5 г (17,8 ммоль) бензоилхлорида в 15 мл хлороформа добавляют 2 мл сухого пиридина. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре 24 ч и упаривают. К сухому остатку добавляют 50 мл эфира, осадок отфильтровывают, промывают эфиром, водой. После высушивания (80 °С) вещество перекристаллизовывают из толуола. Выход 0,37 г (30%). *T*<sub>пл</sub> 209...210 °С.

**2-Бензоиламино-3-гидроксифеналенон (IIIa).** А. К раствору 0,32 г (8,0 ммоль) NaOH в 35 мл этанола при 40 °С добавляют 0,42 г (0,8 ммоль) соединения II и перемешивают смесь в течение 30 мин. Осадок отфильтровывают, растворяют в воде и раствор профильтровывают. Фильтрат подкисляют уксусной кислотой. Оранжевое мелкокристаллическое вещество отфильтровывают и промывают водой. Выход соединения IIIa 0,29 г (92%). *T*<sub>пл</sub> 188...190 °С (из толуола). ИК спектр (тонкий слой): 3450 (O—H), 3304 (N—H), 3076 (C—H), 1644 (C=O и C=O, амид), 1588 (C=C), 1568 (C=C), 1539 (амид 2), 1492 (C=C), 1282 см<sup>-1</sup> (амид 3). УФ спектр (в СНСl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ): 340 (4,22), ~365 пл, 436 нм (3,61). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): 13,8 (1H, с, OH); 9,75 (1H, уш. с, NH); 8,64 (1H, д. д., <sup>3</sup>J = 7,2, <sup>4</sup>J = 1,3 Гц, H-9,4); 8,5 (1H, д. д., <sup>3</sup>J = 1,3 Гц, H-9,4); 8,25...7,53 м. д. (9H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>). Найдено, %: С 76,35; Н 4,28; N 4,41. C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 76,43; Н 4,85; N 4,45.

Б. К смеси 0,5 г (2,4 ммоль) кетона I и 0,82 г (5,8 ммоль) бензоилхлорида в 15 мл хлороформа добавляют 2 мл сухого пиридина и реакционную смесь нагревают до полного растворения осадка. Через 1 ч на ротационном испарителе отгоняют растворитель. Оставшуюся смесь разделяют методом адсорбционной хроматографии на колонке (2,5 × 25 см). Неподвижная фаза силикагель, элюент бензол. Собирают основную оранжевую фракцию. Выход соединения IIIa 0,3 г (40%). *T*<sub>пл</sub> 185...187 °С. *R*<sub>f</sub> 0,69 (Silufol UV-254, бензол).

**2-(*n*-Нитробензоиламино)-3-гидроксифеналенон (IIIб).** К суспензии 0,5 г (2,5 ммоль) кетона I в 20 мл хлороформа добавляют 0,5 г (2,7 ммоль) *n*-нитробензоилхлорида и 2 мл сухого пиридина. Реакционную смесь перемешивают 2 ч. Желтый осадок отфильтровывают, промывают этанолом и перекристаллизовывают из 120 мл ксилола. Выход соединения IIIб 0,45 г (53%). *T*<sub>пл</sub> 296...298 °С. ИК спектр (тонкий слой): 3450 (O—H), 3280 (N—H), 3112 (C—H), 1640 (C=O и C=O, амид), 1590 (C=C), 1562 (C=C), 1540 пл (амид 2), 1528 (NO<sub>2</sub>, асим.), 1346 (NO<sub>2</sub>, сим.), 1322 см<sup>-1</sup> (амид 3). УФ спектр (в СНСl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ): 348 (4,31), ~365 пл, 430 пл нм (3,87). Спектр

ПМР (ДМСО- $D_6$ ): 11,48 (1H, уш. с, OH); 9,77 (1H, уш. с, NH); 8,34 (8H, уш. м,  $C_6H_4$  и  $C_{10}H_6$ ); 7,79 м. д. (2H, м,  $^3J = 8$  Гц,  $C_6H_4$ ). Найдено, %: С 66,88; Н 3,32; N 7,65.  $C_{20}H_{12}N_2O_5$ . Вычислено, %: С 66,67; Н 3,38; N 7,78.

2-Фенил-4Н-феналено[1,2-*d*]оксазол-4-он (IVa). К 0,18 г (0,57 ммоль) кетона IIIa в 6 мл уксусного ангидрида добавляют несколько капель конц.  $H_2SO_4$  и оставляют при перемешивании на 24 ч. Осадок отфильтровывают, промывают водой и после высушивания перекристаллизовывают из ксилола. Выход соединения IVa 0,09 г (53%).  $T_{пл}$  206...208 °С (из ксилола). ИК спектр (тонкий слой): 1660 (C=O), 1590 (C=C), 1578 (C=C), 1558  $cm^{-1}$  (C=N). УФ спектр (в  $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 313 (4,36), 334 (4,23), 355 (4,01), 414 нм (3,86). Спектр ПМР (ДМСО- $D_6$ ): 8,66 (1H, д. д,  $^3J = 7,5$ ,  $^4J = 1,3$  Гц, Н-9,4), 8,51 (1H, д. д,  $^3J = 7,5$ ,  $^4J = 1,3$  Гц, Н-9,4); 8,44...7,69 м. д. (9H, м,  $C_6H_5$  и  $C_{10}H_6$ ). Найдено, %: С 80,73; Н 3,77; N 4,53.  $C_{20}H_{11}NO_2$ . Вычислено, %: С 80,80; Н 3,73; N 4,71.

2-(*n*-Нитрофенил)-4Н-феналено[1,2-*d*]оксазол-4-он (IVb). К суспензии 0,18 г (0,5 ммоль) кетона IIIb в 6 мл уксусного ангидрида добавляют несколько капель конц.  $H_2SO_4$ . Реакционную смесь слегка нагревают до растворения осадка и оставляют на 24 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ксилола. Выход 0,1 г (58%). Аналитически чистый продукт получают хроматографированием на силикагеле (этилацетат), собирая вторую — основную фракцию.  $T_{пл}$  326...328 °С. ИК спектр (тонкий слой): 1656 (C=O), 1606 (C=C), 1598 (C=C), 1558 (C=N), 1512 ( $NO_2$ , асим.), 1348  $cm^{-1}$  ( $NO_2$ , сим.). УФ спектр (в  $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 354 (4,43), ~405 пл, ~420 пл. Спектр ПМР (ДМСО- $D_6$ ): 8,66...7,90 м. д. (10H, м,  $C_6H_4$  и  $C_{10}H_6$ ). Найдено, %: С 69,62; Н 2,96; N 7,98.  $C_{20}H_{10}N_2O_4$ . Вычислено, %: С 70,18; Н 2,96; N 8,18.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические ланоинофоры. — М.: Химия, 1984. — 336 с.
2. Корнфорт Дж. // Гетероциклические соединения / Под ред. Р. Эльдерфилда. — М.: ИЛ, 1961. — Т. 5. — 340 с.
3. Theilacker W. // J. prakt. Chem. — 1939. — Bd 153. — S. 54.
4. Шенбор М. И., Тихонов В. Н. // ХГС. — 1973. — № 5. — С. 608.
5. Eistert B., Eifler W., Goth H. // Chem. Ber. — 1968. — Bd 101. — S. 2162.
6. Кажока Х. А., Петрова М. В., Лиепиньш Е. Е., Мейровиц И. А. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1989. — № 1. — С. 93.

Рижский технический университет,  
Рига LV-1048, Латвия  
e-mail: marina@osi.lanet.lv

Поступило в редакцию 28.11.97  
После переработки 30.03.98