

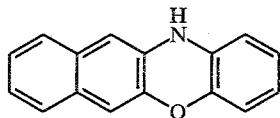
В. И. Алексеева, Л. Е. Маринина, Л. П. Саввина

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗО[*b*]ФЕНОКСАЗИНА

Осуществлен синтез нитро- и аминапроизводных бензо[*b*]феноксазина. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства синтезированных соединений.

Ранее мы показали, что 2,7-динитрофеноксазин, в отличие от большинства других нитросоединений, обладает в растворе спиртовой щелочи люминесценцией и генерацией [1, 2], в то же время 12,14-динитродибензо[*b,i*]феноксазин, полученный при нитровании линейно аннелированного нафталинового аналога феноксазина, а именно дибензо[*b,i*]феноксазина, не люминесцирует [3]. В этой связи представляло интерес изучить другие конденсированные аналоги феноксазина и, прежде всего, бензо[*b*]феноксазин — соединение, содержащее бензольное и нафталиновое кольца.

В настоящей работе описан синтез и спектральные свойства нитро- и аминапроизводных бензо[*b*]феноксазина (I).



I

В литературе известно лишь нитрование N-ацетильного производного соединения I дымящей азотной кислотой в ледяной уксусной кислоте [4], которое приводит к смеси моно- и тетранитропроизводных, однако выходы их не указываются и соединения недостаточно охарактеризованы. В монопроизводном, как указывают авторы, нитрогруппа находится в *para*-положении к гетероциклическому атому азота. Однако при воспроизведении этой методики нами было выделено в основном тетранитропроизводное (по данным элементного анализа), установить же положение нитрогруппы не удалось, а мононитропроизводное этим способом вообще не было получено.

В данной работе было показано, что в зависимости от условий нитрования получают различные нитропроизводные. Так, нитрованием соединения I в диметилформамаиде нитритом натрия в уксусной кислоте получен 9-нитробензо[*b*]феноксазин (II).

В отсутствие диметилформамида нитрование соединения I приводит к смеси соединений: 1,9-динитробензо[*b*]феноксазина (III) и 9-нитро-1,12-бис(бензо[*b*]феноксазина) (IV). Эту смесь разделяют обработкой 0,1 н. раствором спиртовой щелочи. Динитропроизводное III получают осаждением соляной кислотой из раствора спиртовой щелочи. Соединение IV получают перекристаллизацией остатка, не растворившегося в спиртовой щелочи, из толуола. Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа и спектрами ПМР.

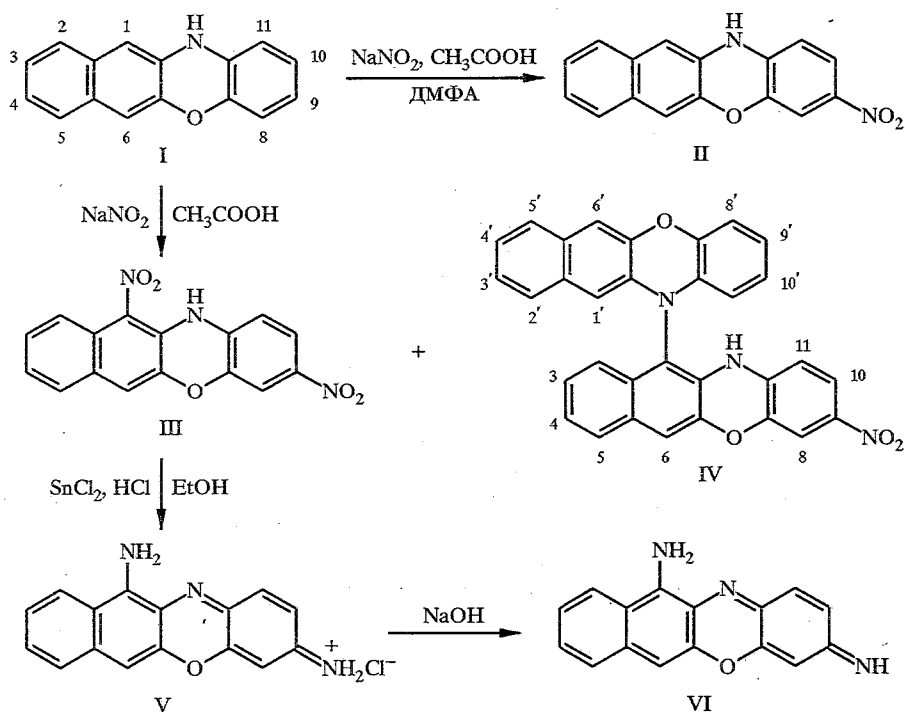
Спектры ПМР соединений I—IV представлены в табл. 1. Отсутствие протона при атоме C(9) в соединении II и протонов при C(1) и C(9) в соединениях III и IV подтверждает их структуру.

Спектры ПМР соединений I—IV в ДМСО-D₆ (360 МГц)

Соединение	Брутто-формула	Химические сдвиги, δ , м. д.										
		ароматические протоны, $J_{\text{HН}}$, Гц										
		H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₈	H ₉	H ₁₀	H ₁₁	NH
I	C ₁₆ H ₁₁ NO	6,65 с	6,62 д	6,5 м	H ₃ +H ₄	6,67 псевдо-т	6,05 с	7,4 псевдо-т H ₁₁ +H ₈	7,07 псевдо-т	7,02 псевдо-т	7,4 псевдо-т	8,6 с
II	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₃	6,15 с	5,98 д (8,0)	6,62 д. д (7,47; 7,82)	6,8 т (1,45; 7,47; 7,82)	6,95 д (1,42; 8,0)	7,78 д H ₆ +H ₁₀ (2,2; 8,45)	8,58 д (2,6)	—	7,78 д H ₁₀ +H ₆ (2,2; 8,45)	7,69 д (8,5)	10,0 с
III	C ₁₆ H ₉ N ₃ O ₅	—	7,72 д (8,0)	7,45 псевдо-т (8,0; 8,0)	7,35 псевдо-т (8,0; 8,0)	7,77 д. д (8,0; 3,0)	7,55 д (3,0)	7,41 с	—	7,65 д (9,0)	7,15 д (9,0)	9,84 с
IV	C ₃₂ H ₁₉ N ₃ O ₄	—	7,25... 7,35 д H ₂ +H ₅	7,10 д. д	7,15 д. д	7,25... 7,35 д H ₅ +H ₂	7,42 с	7,55 с	—	7,57 д слабополярная компонента под H ₃	7,45 д слабополярная компонента под H ₄	9,66 с
		H ₁ '	H ₂ '	H ₃ '	H ₄ '	H ₅ '	H ₆ '	H ₈ '	H ₉ '	H ₁₀ '	H ₁₁ '	
		6,15 с	5,95 д	6,65 д. д	6,75 д. д	6,95 д	7,22 с	7,8 д	7,7 д. д	7,2 д. д	6,85 д	

Спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных соединений представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, наличие нитрогруппы у соединений II—IV приводит к батохромному смещению длинноволновых полос поглощения по сравнению с незамещенным соединением I. В спиртовой щелочи происходит их дальнейшее батохромное смещение вследствие образования соответствующих анионных форм, однако, в отличие от анионной формы 2,7-динитрофеноксазина [2], ни одна из них не проявляет люминесцентных свойств.

Восстановление соединения III двухлористым оловом в спиртовой соляной кислоте приводит к образованию 1,9-диаминобензо[*b*]феноксазин-ийхлорида (V) с существенным батохромным смещением до 725 нм длинноволновой полосы поглощения. При действии на него щелочи образуется, как и у нильского синего, основание (VI), что приводит к гипсохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения до 570 нм. Люминесцентные свойства у соединений V и VI также практически отсутствуют.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения растворов исследуемых соединений измерены на спектрофотометре Hitachi-356, спектры люминесценции — на установке типа СДЛ-1 с ксеноновой лампой ДКСШ-1000 в качестве источника возбуждения и спектрофлуориметре Shimadzu RF-540, квантовые выходы люминесценции ($\varphi_{\text{л}}$) измерены с помощью счетчика квантов на красителе оксазин-1 [5] относительно стандартов, в качестве которых использовали этанольные растворы 3-аминофталимида ($\varphi_{\text{л}} = 0,60$), родамина 6Ж ($\varphi_{\text{л}} = 0,94$) и крезилового фиолетового ($\varphi_{\text{л}} = 0,56$) [6]. Спектры ПМР получены на приборе фирмы Bruker WH-360 (360 МГц), внутренний стандарт ТМС. Молекулярные массы получены на масс-спектрометре МХ-1320, ионизирующее напряжение 50 эВ.

Спектрально-люминесцентные характеристики соединений I—VI

Соединение	Растворитель	Поглощение, λ_{\max} , нм (lg ϵ)	Люминесценция, λ_{\max} (Ф л)
I	Этанол	235 (4,68), 265 (4,53), 318 (4,10), 365 (4,10)	430 (0,24)
	Толуол	283 (4,20), 314 (4,08), 361 (4,20)	420 (0,28)
II	Этанол	235 (4,67), 265 (4,38), 436 (4,22)	Отсутствует
	0,1 н. раствор КОН в этаноле	235 (4,64), 265 (4,49), 538 (4,35)	Отсутствует
III	Толуол	284 (4,37), 355 пл (3,83), 438 (4,15)	500...530 (около 0,05)
	Этанол	245 (4,59), 443 (4,30)	Отсутствует
IV	0,1 н. раствор КОН в этаноле	245 (4,28), 605 (4,55)	Отсутствует
	Толуол	284 (4,58), 350 (4,26), 470 (4,52)	500...610 (около 0,05)
V	Этанол	235 (4,65), 272 (4,60), 368 (4,20), 456 (4,44)	Отсутствует
	0,1 н. раствор КОН в этаноле	235 (4,74), 272 (4,62), 365 пл (4,11), 618 (4,45)	Отсутствует
	Толуол	285 (4,70), 325 пл (4,10), 373 (4,30) 412 (4,30)	515 (0,30)
VI	Этанол	250 (4,40), 320 (4,35), 495 (4,37), 520 пл (4,17), 725 (4,11)	760...790 (около 0,01)
	Этанол	246 (4,59), 303 (4,00), 470 (4,20), 570 (4,10)	760...790 (около 0,01)

Для хроматографической очистки и разделения использовали силикагель с размером частиц 40/100 мкм. Чистоту веществ контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol 254.

Данные элементного анализа на С, Н и N соответствуют вычисленным.

Нитрование бензо[*b*]феноксазина (I). А. К суспензии 1 г (4,2 ммоль) соединения I в 20 мл диметилформамида добавляют 6 г (75 ммоль) нитрита натрия и при перемешивании добавляют по каплям 10 мл уксусной кислоты, полученный раствор перемешивают 15 мин при 20 °С, а затем нагревают 10 мин на водяной бане, охлаждают, разбавляют водой, отфильтровывают выпавший осадок, высушивают, хроматографируют на силикагеле бензолом. Получают 0,4 г (33,5%) 9-нитробензо[*b*]феноксазина (II). $T_{\text{пл}}$ 345 °С. Найдено: M^+ 278. Вычислено: M 278.

Б. К суспензии 2,16 г (9,2 ммоль) соединения I в 80 мл ледяной уксусной кислоты постепенно добавляют при перемешивании 1,84 г (26 ммоль) нитрита натрия, оставляют при комнатной температуре на 3 ч. Образующийся красный осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают. Выход смеси нитропродуктов 2,43 г. Из смеси экстрагируют динитропроизводное 0,1 н. спиртовым раствором щелочи до тех пор, пока экстракт не станет слабо-голубым, при добавлении к нему 3 мл концентрированной соляной кислоты выпадает красный осадок, его промывают водой, высушивают, перекристаллизовывают из толуола. Получают 1,9 г (30%) 1,9-нитробензо[*b*]феноксазина (III). $T_{\text{пл}}$ 266 °С. Найдено: M^+ 323. Вычислено: M 323.

Оставшийся после обработки спиртовой щелочью осадок промывают водой, высушивают, перекристаллизовывают из *o*-дихлорбензола. Получают 0,4 г (9%) 9-нитро-1,12-бис(бензо[*b*]феноксазина) (IV). $T_{\text{пл}} > 400$ °С. Найдено: M^+ 509. Вычислено: M 509.

1,9-Диаминобензо[*b*]феноксазинийхлорид (V, C₁₆H₁₂ClN₃O). Смесь из 1,1 г (4 ммоль) соединения III, 11 мл концентрированной соляной кислоты и 10 г двухлористого олова кипятят 5 ч в 110 мл этанола. После охлаждения отфильтровывают выпавший белый осадок оловянной соли, обрабатывают его на фильтре 100 мл 0,1 н. раствора едкого натра в этаноле, в фильтрат добавляют раствор хлорного железа, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Получают 0,4 г (51%) соединения V. Найдено: M^+ 261. Вычислено: M 261.

Основание 1,9-диаминобензо[*b*]феноксазина (VI, C₁₆H₁₁N₃O). 0,6 г соединения V растворяют в 100 мл 0,15 н. раствора КОН в этаноле, раствор фильтруют, в фильтрат добавляют воды, выпавший осадок отфильтровывают и высушивают. Получают 0,5 г соединения VI. Найдено: M^+ 261. Вычислено: M 261.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маринина Л. Е., Алексеева В. И., Лукьянец Е. А.* // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по молекулярной люминесценции и ее применениям. — Харьков, 1982. — С. 153.
2. *Алексеева В. И., Грецов Ю. В., Крымова А. И., Лукьянец Е. А., Маринина Л. Е., Петухов В. А., Саввина Л. П.* // Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Инверсная заселенность и генерация на переходах в атомах и молекулах». — Томск, 1986. — С. 42.
3. *Маринина Л. Е., Алексеева В. И., Саввина Л. П., Лукьянец Е. А.* // ХГС. — 1988. — № 2. — С. 262.
4. *Kehrmann F., Neil A. A.* // Ber. — 1914. — Bd 47. — S. 3590.
5. *Петухов В. А., Саввина Л. П.* // ПТЭ. — 1984. — № 4. — С. 170.
6. *Demas I. N., Crosby G. A.* // Phys. Chem. — 1971. — Vol. 75. — P. 1010.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей,
Москва 103787

Поступило в редакцию 10.12.94
