

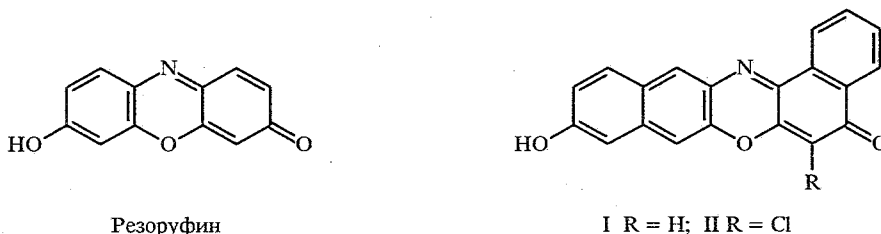
В. И. Алексеева, Л. Е. Маринина, Л. П. Саввина,
Е. А. Лукьянец

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ РЕЗОРУФИНА

Синтезированы 10-гидрокси-5Н-добензо[*a,i*]феноксазинон-5 и его 6-хлорпроизводное — конденсированные аналоги резорурфина, содержащие в молекуле одновременно линейно- и ангулярно-конденсированные бензольные кольца. Исследованы их спектрально-люминесцентные свойства.

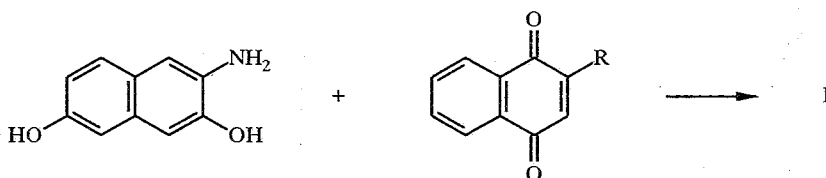
Гидроксипроизводные феноксазинонов, в частности резорурфин (7-гидрокси-3Н-феноксазинон-3), являются эффективными люминофорами красного свечения и широко используются как генерирующие соединения в перестраиваемых лазерах видимого диапазона спектра [1, 2]. Поскольку расширение π -электронной системы люминофоров часто приводит к существенному изменению их спектрально-люминесцентных свойств, представляло интерес исследовать конденсированные аналоги резорурфина, особенно линейно-аннелированные, содержащие расширенную оксазиновую хромофорную систему.

В настоящем сообщении описаны синтез и спектрально-люминесцентные свойства 10-гидрокси-5Н-добензо[*a,i*]феноксазинона-5 (I) и его 6-хлорпроизводного (II), содержащих в молекуле одновременно линейно- и ангулярно-конденсированные бензольные кольца.



Известно, что конденсированные по хиноидной части феноксазиноны образуются при взаимодействии *o*-аминофенолов с 2-гидрокси-1,4-нафтохиноном [3]. Особенностью протекания этой реакции является то, что образование феноксазиновой системы в ней происходит в результате взаимодействия соответствующего 2-(2'-гидроксианилино)-1,4-нафтохинона, первичного продукта конденсации, со второй молекулой *o*-аминофенола, поэтому соотношение реагентов существенно влияет на выход продуктов реакции.

В настоящей работе соединение I получено двумя путями, по аналогии с работой [3]: конденсацией 2,7-дигидрокси-3-аминонафталина (III) с 2-гидрокси-1,4-нафтохиноном (метод А) или с 2-(2'-гидроксианилино)-1,4-



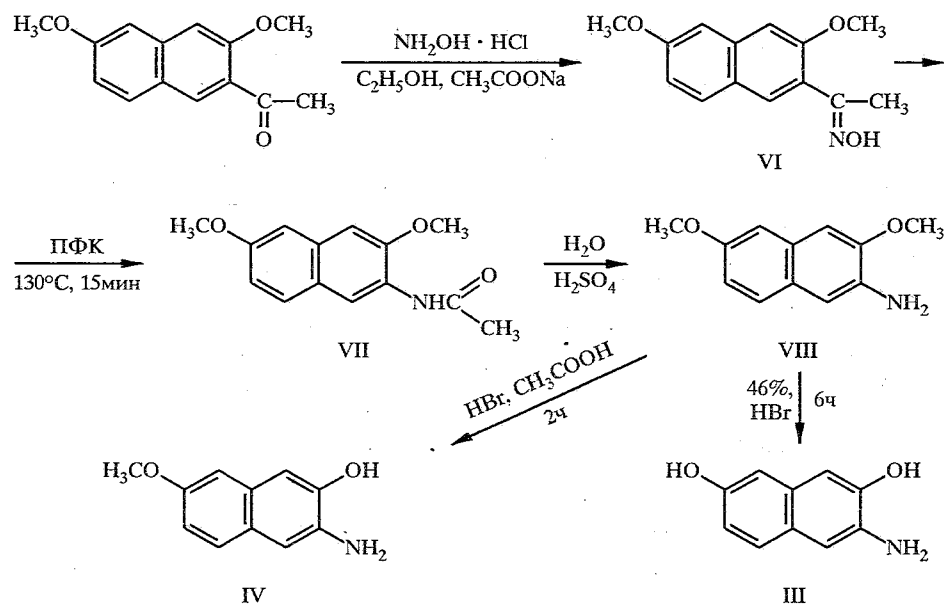
R = OH (метод А), *o*-ОНС₆Н₄НН (метод Б)

нафтохиноном (метод Б), однако выход его не превышает 7% по обоим методам.

В то же время при конденсации 2-гидрокси-7-метокси-3-аминонафтали-на (IV) с 2-гидрокси-1,4-нафтохиноном вместо соответствующего феноксазинона с почти количественным выходом образуется 2-(2'-гидрокси-7'-метоксинафтил-3'-амино)-1,4-нафтохинон (V). При попытке осуществить взаимодействие соединения V с соединениями III и IV по методу Б замыкание феноксазинового кольца не имело места.

При взаимодействии замещенных *o*-аминофенолов с 2,3-дихлор-1,4-нафтохиноном в спиртовой среде в присутствии ацетата калия, как показано в работе [4], образуются соответствующие 6-хлорфеноксазиноны-5. Так, из 3-амино-2-нафтола этим способом получен 6-хлор-5Н-дibenzo [*a,i*] феноксазинон-5 с выходом 18%. Конденсацией в этих условиях соединения III с 2,3-дихлор-1,4-нафтохиноном нами получено соединение II с выходом лишь 3%.

Исходные соединения III и IV получены по следующей схеме: бекмановской перегруппировкой оксима 2-ацетил-3,6-диметоксинафталина (VI) в присутствии полифосфорной кислоты (ПФК) получен 2-ацетил-3,6-диметоксинафталин (VII), превращающийся в разбавленной серной кислоте в соответствующий амин (VIII), образующий при кипячении в бромистоводородной кислоте соединение III с выходом 53%, а с бромистоводородной кислотой в уксусной кислоте — соединение IV с выходом 79%.



Строение всех синтезированных соединений I—VIII подтверждено данными элементного анализа, спектрами ПМР (табл. 1 и 2) и масс-спектрами. В табл. 1 представлены спектры ПМР соединений I и II в ДМСО-D₆. Отсутствие синглетного сигнала протона при 6,44 м. д. у соединения II, в отличие от соединения I, свидетельствует о наличии в нем заместителя в положении 6. У соединения V, в отличие от соединения I, присутствуют сигналы протонов NH группы при атоме С₃, что подтверждает его структуру с разомкнутым оксазиновым кольцом.

Спектры ПМР замещенных нафталинов III, IV, VI—VIII

Соединение (растворитель)	R ¹	R ²	R ³	Химические сдвиги, δ , м. д.										
				ароматические протоны, J, Гц					протоны заместителей в кольце					
				1-Н	4-Н	5-Н	6-Н	8-Н	NH ₂	OCH ₃ (2)	OCH ₃ (7)	CH ₃ C=NOH	NHCOCH ₃	
III (ДМФА-D ₇)	ОН	NH ₂	ОН	6,97 с	6,99 с	7,39 д (8,7)	6,85 д. д (9,6, 2,5)	6,92 д (2,5)						
IV (ДМФА-D ₇)	ОН	NH ₂	OCH ₃	7,00 с	6,95 с	7,38 д (8,8)	6,88 д. д (8,8; 2,5)	7,07 д (2,5)	NH ₂ +OH 4,17 с (3H)		3,94			
VI (CDCl ₃)	OCH ₃	C(=NOH)CH ₃	OCH ₃	7,00* уш. с	7,77 с	7,67 д (9,5)	6,93 д. д (9,5, 2,5)	7,00* уш. с	—	3,90 с	3,92 с	10,6 ш. с (N-OH) 2,20 с (CH ₃)		
VII (CDCl ₃)	OCH ₃	NHC(=O)CH ₃	OCH ₃	6,91 уш. с	7,90 уш. с	7,65 д (9,5)	6,90 д. д (9,5, 2,5)	6,94 уш. с	—	3,88 с	3,98 с	—	8,75 с (NH) 2,20 с (CH ₃)	
VIII* ² (CDCl ₃)	OCH ₃	NH ₂	OCH ₃	7,10 с	6,90 уш. с	7,50 д	6,88 д. д	6,98 д	3,30 уш. с	3,88 с	3,98 с	—	—	
VIII* ² (ДМФА-D ₇)	OCH ₃	NH ₂	OCH ₃	7,16* с	7,00 с	7,39 д (8,8)	6,89 д. д (8,8, 2,5)	7,14* (2,5)	4,17* ³ с	3,85 с	3,96 с	—	—	

* Сигналы 1-Н и 8-Н перекрываются.

*² Сигналы 4-Н, 6-Н и 8-Н частично перекрываются.*³ Если ДМФА влажный, то сигнал NH₂ маскируется сигналами протонов воды.

Спектры ПМР соединений I и II в ДМСО-D₆

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (J, Гц) ароматические протоны									
	1-Н	2-Н	3-Н	4-Н	6-Н	8-Н	9-Н	11-Н	12-Н	13-Н
I	8,14 д (8,12)	7,82 т (8,40, 7,33)	7,90 т (7,27, 7,0)	8,65 д (7,32)	6,44 с	8,36 с	7,20 д (1,94)	7,12 д. д (9,0, 2,18; 9,0, 2,11)	8,0 д (9,0)	7,68 с
II	8,21 д (7,76)	7,85 т Пере- кры- вается с 13-Н	7,95 т (8,11, 6,89)	8,68 д (7,95)		8,43 с	7,26 с	7,16 д. д (9,0, 6,84)	8,04 д (8,93)	7,68 с Пере- кры- вается с 2-Н

Спектрально-люминесцентные характеристики соединений I, II и V представлены в табл. 3, из которой видно, что длинноволновая полоса поглощения соединения I имеет некоторый гипсохромный сдвиг (около 15 нм) по сравнению с резорудином [5]. Это качественно хорошо согласуется с литературными данными о том, что ангулярное аннелирование феноксазинонов по хиноидной части молекулы вызывает существенный гипсохромный сдвиг полос поглощения, а линейное аннелирование по бензольному кольцу — лишь слабый батохромный [6], результатом чего и является наблюдаемый суммарный гипсохромный сдвиг у соединения I по сравнению с резорудином. Наличие атома хлора в молекуле соединения II приводит к некоторому батохромному смещению полос поглощения по сравнению с соединением I. Добавление кислоты к спиртовым растворам соединений I и II не изменяет их спектра поглощения, а при добавлении щелочи их длинноволновая полоса поглощения, как и у резорудина, испытывает значительное батохромное смещение ($\Delta\lambda$ около 130 нм, у резорудина — 97 нм). Следует отметить, что, в отличие от резорудина, соединения I и II в спиртовых растворах обладают лишь слабой люминесценцией со значительным стоксовым сдвигом, которая практически

Таблица 3

Спектрально-люминесцентные характеристики соединений I, II, V

Соединение	Растворитель	Поглощение, λ_{\max} , нм (lg ϵ)	Люминесценция, λ_{\max} , нм (φ_f)
I	Этанол	232 (4,30), 264 (4,23), 458 (4,40)	535 пл, 590 (около 0,05)
	0,1 н. раствор КОН в этаноле	245 (4,37), 273 (4,27), 340 пл (3,48), 593 (4,22)	Отсутствует
	Толуол	295 пл (3,48), 340 пл (3,48), 430 (4,24)	525 (около 0,05)
II	Этанол	236 (4,46), 269 (4,37), 470 (4,32)	550, 595 пл (около 0,05)
	0,1 н. раствор КОН в этаноле	244 (4,56), 275 (4,41), 340 пл (3,93), 600 (4,26)	Отсутствует
	Толуол	295 пл (3,48), 340 пл (3,48), 450 (4,26)	530 (0,10)
V	Этанол	228 (4,42), 270 (4,26), 325 пл (3,90), 513 (3,40)	Отсутствует
	0,1 н. раствор КОН в этаноле	238 (4,70), 273 (4,53), 335 пл (3,90), 603 (3,85)	Отсутствует

исчезает при подщелачивании. В неполярных растворителях их спектры поглощения и люминесценции смещены в коротковолновую область, а люминесценция усиливается по сравнению со спиртовыми растворами.

Соединение V не люминесцирует, а спектр его поглощения чувствителен к добавлению щелочи. Подкисление же не изменяет его спектра поглощения, в отличие от 2-(2'-гидроксианилино)-1,4-нафтохинона [3], образующего в этанольном растворе под действием кислоты циклическую структуру, что приводит к смещению максимума поглощения от 480 нм до 400 нм.

Таким образом, структурная модификация молекулы резорурфина введением дополнительных конденсированных бензольных колец позволяет выйти к новым люминофорам, однако их спектрально-люминесцентные характеристики оказались мало отличающимися от характеристик самого резорурфина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР регистрировали на приборе WM-250 Bruker (250 МГц) в ДМСО- D_6 и $CDCl_3$, внутренний стандарт ТМС. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Hitachi-356, спектры люминесценции на приборах Hitachi MPF-2A и СДЛ-1 с источником возбуждения ксеноновой лампой ДКСШ-1000. Квантовые выходы люминесценции измеряли относительно стандартов — родамина БЖ ($\varphi_f = 0,94$) и крезилового фиолетового ($\varphi_f = 0,56$) в этаноле [7]. Масс-спектры получены на масс-спектрометре LKB-9000, ионизирующее напряжение 70 эВ.

Данные элементного анализа на С, Н и N соединений I—VIII соответствуют вычисленным.

Оксим 2-ацетил-3,6-диметоксинафталина (VI, $C_{14}H_{15}NO_3$). Смесь 3,5 г (0,015 моль) 2-ацетил-3,6-диметоксинафталина [8], 1,6 г (0,23 моль) гидроксилamina солянокислого и 1,5 г ацетата натрия в 75 мл этанола кипятят 1 ч. После охлаждения отфильтровывают выпавший осадок, высушивают, перекристаллизовывают из бензола. Выход 3 г (80%), $T_{пл}$ 197 °С. УФ спектр (в этаноле), λ_{max} , нм (lg ϵ): 241 (4,80), 329 (3,47). Люминесценция, λ_{max} , нм: 360. M^+ 245.

2-Ацетиламино-3,6-диметоксинафталин (VII, $C_{14}H_{15}NO_3$). Раствор 3,5 г (0,014 моль) соединения VI в 90 г ПФК перемешивают 30 мин при 130 °С, выливают в воду. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 2,8 г (80%), $T_{пл}$ 181 °С (из смеси хлороформ—гептан, 1 : 1). УФ спектр (в этаноле), λ_{max} , нм (lg ϵ): 244 (4,69), 321 (3,60), 336 (3,69). M^+ 245.

2-Амино-3,6-диметоксинафталин (VIII, $C_{12}H_{13}NO_2$). Раствор 7,7 г (0,028 моль) соединения VII в смеси 1,5 л воды и 70 мл конц. H_2SO_4 нагревают на водяной бане при перемешивании 5 ч, охлаждают, нейтрализуют раствором соды, осадок отфильтровывают и высушивают. Выход 3,9 г (61%), $T_{пл}$ 142 °С. УФ спектр (в этаноле), λ_{max} , нм (lg ϵ): 237 (4,79), 340 (3,69). Люминесценция, λ_{max} , нм (φ_f): 400 (0,26). M^+ 203.

3-Амино-2-гидрокси-7-метоксинафталин (IV, $C_{11}H_{11}NO_2$). Смесь 2,2 г (0,010 моль) соединения VIII, 20 мл НВг и 20 мл CH_3COOH кипятят 2 ч, охлаждают, нейтрализуют 5% раствором NaOH, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Выход 1,6 г (79%), $T_{пл}$ 206 °С (из этанола, с разложением). УФ спектр (в этаноле), λ_{max} , нм (lg ϵ): 236 (4,75), 342 (3,69). Люминесценция, λ_{max} , нм (φ_f): 400 (0,35). УФ спектр (в 0,1 н. растворе КОН в этаноле), λ_{max} , нм (lg ϵ): 242 (4,70), 355 (4,20). Люминесценция, λ_{max} , нм (φ_f): 431 нм (0,38).

2,7-Дигидрокси-3-аминонафталин (III, $C_{10}H_9NO_2$). Раствор 4 г (0,02 моль) соединения VIII в 150 мл НВг кипятят 6 ч, охлаждают, нейтрализуют 25% раствором NaOH, осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Выход 2,9 г (79%), $T_{пл}$ 229 °С (из воды). УФ спектр (в этаноле), λ_{max} , нм (lg ϵ): 236 (4,76), 342 (3,95). Люминесценция, λ_{max} , нм (φ_f): 405 (0,25). УФ спектр (в 0,1 н. растворе КОН в этаноле), λ_{max} , нм (lg ϵ): 249 (4,70), 290 нм (3,74), 347 (3,70). Люминесценция, λ_{max} , нм (φ_f): 400 (около 0,05). M^+ 175.

10-Гидрокси-5Н-дibenzo[*a,i*]феноксазинон-5 (I, $C_{20}H_{11}NO_3$). А. Смесь 0,8 г (4,5 ммоль) соединения III и 0,4 г (2,2 ммоль) 2-гидрокси-1,4-нафтохинона [9] в 20 мл CH_3COOH кипятят 3 ч. Темно-коричневый раствор разбавляют водой, осадок отфильтровывают, высушивают и хроматографируют на силикагеле бензолом. Выход 20 мг (3,0%), $T_{пл}$ 308...310 °С. M^+ 313.

Б. Смесь 0,32 г (1,8 ммоль) соединения III и 0,48 г (1,8 ммоль) 2-(2'-гидроксианилино)-1,4-нафтохинона нагревают на водяной бане 5 ч в 70 мл CH_3COOH . Темно-коричневый раствор разбавляют водой, осадок отфильтровывают, высушивают (0,22 г) и хроматографируют на сили-

кагеле бензолом. Выделяют первую желтую фракцию (50 мг) продукта, который затем хроматографируют смесью бензол—ацетон. Выход 40 мг (7,0%).

6-Хлор-10-гидрокси-5Н-дibenзо[*a,i*]феноксазинон-5 (II, C₂₀H₁₀ClNO₃). Смесь 0,5 г (2,8 ммоль) соединения III, 0,65 г (2,8 ммоль) 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона и 0,51 г (6,4 ммоль) безводного CH₃COOH в 80 мл этанола кипятят 2 ч. Темно-коричневый раствор разбавляют водой, осадок отфильтровывают, высушивают и дважды хроматографируют (бензол—ацетон). Выход 30 мг (3,0%), T_{пл} 282 °C.

2-(2'-Гидрокси-7'-метоксинафтил-3'-амино)-1,4-нафтохинон (V, C₂₁H₁₄NO₄). Смесь 0,4 г (2 ммоль) соединения IV и 0,18 г (1 ммоль) 2-гидрокси-1,4-нафтохинона нагревают 6 ч в 15 мл CH₃COOH. Раствор разбавляют водой, выпавший осадок отфильтровывают и высушивают. Выход 0,33 г (92%), T_{пл} 285 °C. Спектр ПМР (ДМСО-D₆): 8,6 (3-Н, с); 8,1 (5-Н, д, д, J = 8,0; 2,0 Гц); 7,9 (6-Н, т, J = 7,5; 1,5 Гц); 7,8 (7-Н, д, д, J = 7,5; 1,5 Гц); 8,0 (8-Н, д, д, J = 8,0; 2,0 Гц); 7,2 (4'-Н, д, J = 3,0 Гц); 6,9 (5'-Н, д, д, J = 8,5; 3,0 Гц); 7,75 (6'-Н, д, J = 8,5 Гц, сигнал протона перекрывается с сигналом 8-Н); 7,77 (8'-Н, с); 7,3 (1'-Н, с); 4,0 (3Н, с, CH₃); 9,55 (N—H, с).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дрэксхэйдж К. // Лазеры на красителях / Под ред. Шефера Ф. П. — М.: Мир, 1976. — С. 204.
2. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. // Органические люминофоры. — М.: Химия, 1984. — С. 121.
3. Butenandt A., Biekert E., Schaefer W. // Ann. — 1960. — Bd 632. — S. 1242.
4. Agarwal N. L., Schaefer U. // J. Org. Chem. — 1980. — Vol. 45. — P. 2155.
5. Stuzka V., Golovina A. P., Alimarin I. P. // Coll. — 1969. — Vol. 34. — P. 221.
6. Пашикевич К. И., Постовский И. Я. // ХГС. — 1970. — № 10. — С. 1316.
7. Demas I. N., Crosby G. A. // J. Phys. Chem. — 1971. — Vol. 75. — P. 1010.
8. Горелик А. М., Резниченко А. В., Андропова Н. А., Лукьянец Е. А. // ЖОрХ. — 1983. — Т. 19. — С. 199.
9. Meyer R., Wolfsleben K. // Ber. — 1911. — Bd 44. — S. 1958.

Научно-исследовательский институт
органических полупроводников и красителей,
Москва 103787

Поступило в редакцию 10.03.94