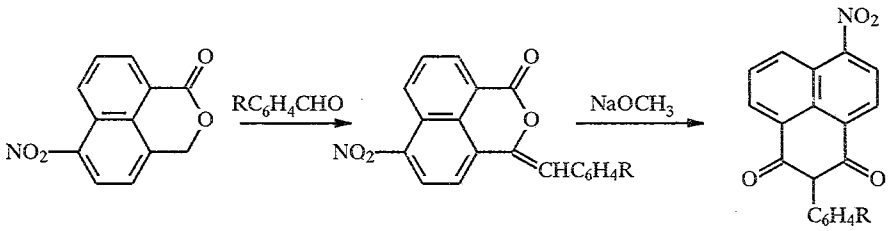
ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 1993. — № 9. — С. 1288—1293

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

3-АРИЛИДЕН-6-НИТРО-1,8-НАФТАЛИДЫ И ФЕНАЛЕН-1,3-ДИОНЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Ряд 6-замещенных 3-арилиденизобензофуранонов представлен как новый класс соединений, люминесцирующих в широкой области видимого и ближнего ИК спектра (400...850 нм) с высоким квантовым выходом (до 0,70%) [1, 2]. Их фотостабильность существенно выше, чем у соответствующих производных *транс*-стильбена, фиксированными аналогами которого они являются. Нами впервые получен ряд 3-арилиден-6-нитро-1,8-нафталидов (IIа—в) конденсацией 6-нитронафталида I с ароматическими альдегидами:



I IIа–в IIIа–в

II, III а R = H, б R = OCH_3, в R = $N(CH_3)_2$

Реакция осуществлялась при кипячении реагентов в толуоле в присутствии морфолина в качестве основания и существенно ускорялась при добавлении ДМФА. Выходы арилиденпроизводных в пределах 32...42%. При действии метилата натрия соединения IIа—в количественно перегруппировываются в 2-арил-6-нитрофенален-1,3-дионы (IIIа—в).

Люминесценция соединений IIа—в характеризуется высоким стоксовым сдвигом (196 нм для IIв в растворе ДМФА). Чувствительность люминесценции к изменению полярности окружающей среды предполагает возможность использования соединений IIа—в в качестве люминесцентных зондов для биологических исследований.

3-Бензилиден-6-нитро-1,8-нафталид (IIа, $C_{19}H_{11}NO_4$). $T_{пл}$ 246...247°C (из толуола). ИК спектр: 1722 $см^{-1}$ (C=O). Спектр ПМР (ДМСО-D_6): 7,29 (1H, с, =CH), 7,40...7,94 (5H, м, C_6H_5), 7,93...8,77 (5H, м, 4-H...9-H). УФ спектр (бензол), λ_{max} (lg ε): 407,9 нм (4,15). Флуоресценция, λ_{max}: 545 (бензол), 553 (хлороформ), 569 нм (ДМФА).

3-(4-Метоксибензилиден)-6-нитро-1,8-нафталид (IIб, $C_{20}H_{13}NO_5$). $T_{пл}$ 220...221 °C (из ацетона). ИК спектр: 1734 $см^{-1}$ (C=O). Спектр ПМР (ДМСО-D_6): 3,78 (3H, с, CH_3), 7,22 (1H, с, =CH), 7,0...7,93 (4H, м, C_6H_4), 7,96...8,81 (5H, м, 4-H...9-H). УФ спектр (бензол), λ_{max} (lg ε): 457,2 нм (4,29). Флуоресценция, λ_{max}: 580 (бензол), 628 (хлороформ), 649 нм (ДМФА).

3-(4-Метоксибензилиден)-6-нитро-1,8-нафталид (IIв, $C_{21}H_{16}N_2O_4$). $T_{пл}$ 255...256 °С (из гексана). ИК спектр: 1732 $см^{-1}$ (C=O). Спектр ПМР (ДМСО-D_6): 2,97 (6Н, с, $N(CH_3)_2$), 7,18 (1Н, с, =CH), 6,8...7,98 (4Н, м, C_6H_4), 8,33...8,8 (5Н, м, 4-Н...9-Н). УФ спектр (бензол), λ_{max} (lg ε): 535,5 нм (4,35). Флуоресценция, λ_{max}: 689 нм (бензол).

8-Нитро-2-фенилфенален-1,3-дион (IIIа, $C_{19}H_{11}NO_4$). ИК спектр: 1632 $см^{-1}$ (C=O). Спектр ПМР (ДМСО-D_6): 7,33 (5Н, м, CH_6H_5), 7,96...8,56 (5Н, м, 4-Н...9-Н), 10,16 (1Н, шир, ОН). УФ спектр (бензол), λ_{max} (lg ε): 356,1 (3,92), 400 (перегиб) нм (3,79).

2-(4-Метоксифенил)-6-нитрофенален-1,3-дион (IIIб, $C_{20}H_{13}NO_5$). ИК спектр: 1632 $см^{-1}$ (C=O). Спектр ПМР (ДМСО-D_6): 3,78 (3Н, с, CH_3), 6,98...7,22 (4Н, м, C_6H_4), 7,91...8,53 (5Н, м, 4-Н...9-Н), 10,62 (1Н, шир, ОН). УФ спектр (бензол), λ_{max} (lg ε): 358,6 (4,04), 419 нм (3,82).

2-(4-Диметиламинофенил)-6-нитрофенален-1,3-дион (IIIв, $C_{21}H_{16}N_2O_4$). ИК спектр: 1632 $см^{-1}$ (C=O). Спектр ПМР (ДМСО-D_6): 2,87 (6Н, с, $N(CH_3)_2$), 6,73...7,16 (4Н, м, C_6H_4), 7,89...8,53 (5Н, м, 4-Н...9-Н), 10,36 (1Н, шир, ОН). УФ спектр (бензол), λ_{max} (lg ε): 322 (4,16), 515,1 нм (3,49).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 36432 Bulg. / *С. М. Стоянов, Ф. Д. Фратев, П. С. Николов, А. А. Ляпова.* // РЖХ. — 1986. — 22Н241.
2. *Nikolov P., Fratev F., Polansky O. E., Olbrich G., Minchev St.* // Bulg. Acad. Sci., Comm. Dep. Chem. — 1987. — Vol. 20, N 1. — P. 73.

А. В. Гутцайт, И. А. Мейровиц, Н. П. Ядревская, И. Э. Калниня

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

Поступило в редакцию 23.09.93

НОВЫЙ СПОСОБ ТРИТИЛИРОВАНИЯ ИНДОЛА

Избирательное введение трифенилметильного радикала (тритилирование) в пиррольный цикл индола может быть достигнуто или по реакции Гриньяра, или кипячением индола с трифенилметилгалогенидом в пиридине [1]. При этом, как было показано [2], замещение идет не по атому азота, как считали ранее [1], а в положении 3 индола.

Основным недостатком названных способов является образование побочных продуктов и трудоемкость процессов выделения и очистки.

Мы установили, что тритилирование индола в положении 3 легко и с количественным выходом протекает при взаимодействии индола с трифенилкарбинолом в присутствии малых (сотые доли моля) количеств хлористого цинка, в условиях азеотропной отгонки воды.

В качестве второго компонента азеотропной смеси служит диоксан, который в начале процесса является также и растворителем.