Синтез на 4-фенотиазинилни прозводни на 1,8-нафталеновия анхидрид

Нейко Стоянов

Synthesis of 4-phenothiazine derivatives of 1,8-naphthalic anhydride: *The initial 4-phenothiazine-naphthalic anhydride was synthesized through the interaction of 4-bromonaphthalic anhydride with phenothiazine. The other phenothiazine derivatives were further synthesized out of it.*

Key words: *phenothiazine, 1,8-naphthalic anhydride, luminophores.*

ВЪВЕДЕНИЕ

1,8-Нафталеновата киселина и много нейни производни представляват междинни продукти при синтеза на луминесцентни оцветители и оптически избелители на полимерни материали [1,2]. Към тях се отнасят и 4-халогено-1,8нафталеновите анхидриди. Особеностите на химичния им строеж се явява наличието в пара-положение на заместителя в 4-позиция на пери-анхидридния цикъл, притежаващ много силен електроноакцепторен ефект, който придава на халогенните атоми голяма подвижност при реакцията на нуклеофилно заместване. Обаче при взаимодействието на 4-халогено-1,8-нафталенови анхидриди с първични амини, реакцията може да протече и по анхидридния цикъл, в резултат на което се образуват имиди на заместените нафталенови киселини. Така например от 4-хлоро-1,8-нафталенов анхидрид и алкиламин, в зависимост от условията на реакцията, могат да се образуват три продукта – 4-алкиламино-1,8-нафталенов анхидрид, алкиламид на 4-хлоро-1,8-нафталеновата киселина и алкилимид на 4-алкиламино-1,8-нафталеновата киселина. Използването при тази реакция на вторични амини, какъвто е фенотиазина, изключва образуването на имиди, като в качеството на единствени продукти на реакцията са получени съответните анхидриди с азотсъдържащи заместители [3]. В работа [4] обвхватът на съединенията е увеличен, но използваните амини са най-вече алкиламини и хетероциклични амини с едно ядро, но липсват такива с повече ядра, какъвто е фенотиазина. Не бива да се забравя, че фенотиазиновите производни притежават и съответния транквилизиращ и фунгициден ефект [5] и може да се търси някакво комбинирано действие със съответния нафталенов цикъл. Напоследък към производните на 1,8-нафталеновия анхидрид има непрекъснато нарастващ интерес към проектирането на светлоулавящи дендрони като материали, способни ефективно да абсорбират, пренасят и преобразуват светлинна енергия [6-8].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Използваните изходни реактиви са на фирмата Merck. Температурите на топене са определени на апарат SMP-10. ИЧ-спектрите са снети на спектрофотометър “Perkin Elmer FTIR 1600” в таблетки KBr. Елементият анализ е извършен на автоматичен анализатор Carlo Erba 1106. Хомогенността на съединенията е проверена чрез тънкослойна хроматография на плочи DC-Alufolien-Kieselgel 60 F_{254} в елуентна система бензен : етанол = 5 : 1.

1. Синтез на 4-фенотиазинил-1,8-нафталенов анхидрид

Смес от 2.78 гр (0.01 мола) 4-бромо-1,8-нафталенов анхидрид и 1.99 гр (0.01 мола) фенотиазин в 50 мл ДМФА се нагрява при кипене 5 часа. След охлаждане, реакционната смес се излива в 200 мл вода. Падналата керемидено-червена утайка се филтрува, промива с вода и след сушене се прекристализира из бензен, като се образуват люспести оранжеви плочици с т.т. 165-166 ^{o}C и добив 3.65 гр (92 %), R_f = 0.72.

Елементен анализ:
изчислено: C – 72.90 %; H – 3.31 %; N – 3.54 %
намерено: C – 72.78 %; H – 3.29 %; N – 3.33 %.

2. Получаване на 4-(2-нитрофенотиазиноксид)-1,8-нафталенов анхидрид

1.98 гр (0.005 мола) 4-фенотиазинил-1,8-нафталенов анхидрид се смесват с 40 мл л. CH_3COOH и бавно при охлаждане с течаща вода се прибавят към сместа 2.5 мл (0.038 мола) к. HNO_3 разтворена в 12.5 мл CH_3COOH. Реакционната смес престоява 24 часа, след което бавно и при разбъркване се излива в 600 мл вода. Образува се обемиста жълта утайка, която се филтрува и промива с вода. Суровият продукт се прекристализира из ацетон до постоянна т.т. 265-266 ^oC; добив 1.95 гр (85 %), R_f = 0.63.

Елементен анализ:
изчислено: C – 69.29 %; H – 2.43 %; N – 6.15 %
намерено: C – 69.21 %; H – 2.40 %; N – 6.03 %.

3. Получаване на 4-(2-нитро-7-хлорофенотиазинил)-1,8-нафталенов анхидрид

Към 3.6 гр (0.0079 мола) 4-(2-нитрофенотиазиноксид)-1,8-нафталенов анхидрид се прибавят 35 мл к. HCl. Получава се интензивно червено оцветяване. Сместа се нагрява около 1 час на кипяща водна баня, като интензивно червеният цвят просветлява. Реакционната смес се разрежда с вода, тъмночервената утайка се филтрува и промива с вода. Суровият продукт се прекристализира из EtOH, като се получават червени иглести кристали с т.т. 197-198 ^oC; добив 2.86 гр (69 %), R_f = 0.81.

Елементен анализ:
изчислено: C – 60.70 %; H – 2.10 %; N – 5.90 %; Cl – 7.40
намерено: C – 59.99 %; H – 2.09 %; N – 5.73 %; Cl – 7.16.

4. Получаване на 4-(2-нитро-7-хлорофенотиазиноксид)-1,8-нафталенов анхидрид

а) 5.7 гр (0.012 мола) 4-(2-нитро-7-хлорофенотиазинил)-1,8-нафталенов анхидрид се смесват със 75 мл л. CH_3COOH и при охлаждане се прибавят 5 мл (0.1 мола) к. HNO_3, разтворена в 25 мл л. CH_3COOH. Реакционната смес се обработва по-нататък аналогично на получаването на 4-(2-нитрофенотиазиноксид)-1,8-нафталенов анхидрид. Суровият продукт се прекристализира из EtOH и показва т.т. 222-223 ^oC; добив 4.3 гр (73 %), R_f = 0.66.

Елементен анализ:
изчислено: C – 58.72 %; H – 2.26 %; N – 5.71 %; Cl – 7.22
намерено: C – 58.56 %; H – 2.25 %; N – 5.51 %; Cl – 7.12.

б) 2.47 гр (0.0052 мола) 4-(2-нитро-7-хлорофенотиазинил)-1,8-нафталенов анхидрид се разтварят на горещо в 55 мл л. CH_3COOH и към разтвора след като се охлади се прибавят в продължение на 1 час 0.014 мола твърд $NaNO_2$. След прибавяне на $NaNO_2$ сместа престоява половин час за окончателно окисление и се излива в 300 мл 15 % разтвор на Na_2CO_3. Получената утайка се филтрува и измива с вода до неутрална реакция. Суровият продукт се прекристализира из EtOH, като показва т.т. 222-223 ^oC; добив 1.6 гр (65 %), R_f = 0.66.

в.) Към 3.15 гр (0.006 мола) 4-(2-нитро-5,7-хлорофенотиазиноксид)-1,8-нафталенов анхидрид се прибавят 50 мл к. HCl. Получава се интензивно червено оцветяване. Реакционната смес се нагрява на водна баня около 3 часа до просветляване. Следва разреждане с вода, филтруване и промиване на утайката с

вода. Суровият продукт се прекристализира из EtOH и показва т.т. 221-222 ^{o}C; добив 2.5 гр (85 %), R_f = 0.66.

5. Получаване на 4-(2-нитро-5,7-дихлорофенотиазинил)-1,8-нафталенов анхидрид

Към 2.1 гр (0.004 мола) 4-(2-нитро-5,7-дихлорофенотиазинилоксид), получен по позната методика, се прибавят 90 мл алкохолна солна киселина (30 %) и сместа се нагрява на водна баня в продължение на 18 часа, при което интензивно червеният цвят на сместа просветлява силно. Реакционната смес се разрежда с вода и тъмнокафявата кристална утайка се филтрува и измива с вода. Суровият продукт се прекристализира из смесен разтворител етанол-ацетон (съотношение 3 : 1) и показва т.т. 201-202 ^{o}C; добив 1.55 гр (76 %), R_f = 0.53.

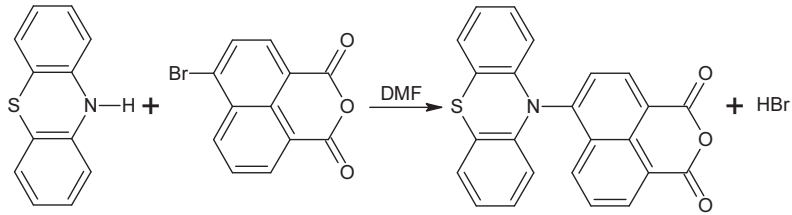
Елементен анализ:

изчислено: C – 56.60 %; H – 1.96 %; N – 5.50 %; Cl – 13.92

намерено: C – 56.36 %; H – 1.89 %; N – 5.49 %; Cl – 13.78.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

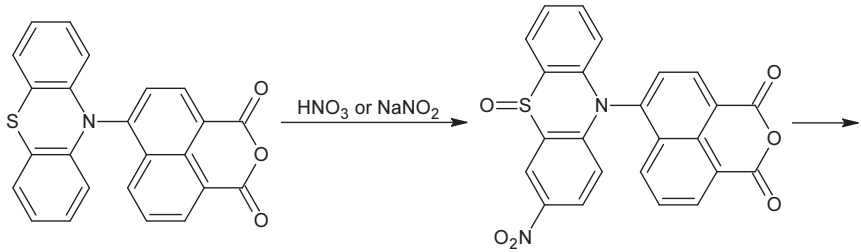
Самият 4-фенотиазинил-1,8-нафталенов анхидрид получихме при взаимодействието на 4-бромо-1,8-нафталенов анхидрид с фенотиазин в присъствие на ДМФА и кипене 5 часа по реакцията:



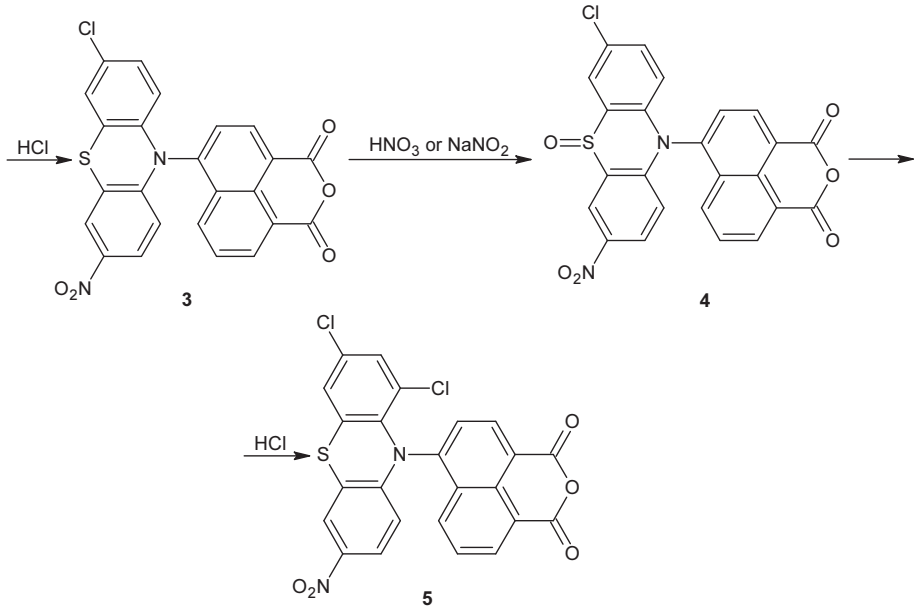
Полученият 4-заместен-1,8-нафталенов анхидрид се явява ефективен луминофор, който е чуствителен при действието на алкални реагенти, в присъствието на които се отваря анхидридният пръстен, а образуващите се соли на заместената нафталенова киселина луминесцират с неголям квантов добив.

Ето защо, следващата цел вероятно ще бъде синтезирането на съответните имиди, които в алкална среда биха били стабилни съединения.

Останалите производни на 4-фенотиазинил-1,8-нафталеновия анхидрид са получени по следната схема:



1 **2**



За доказване местата на хлорния атом и нитрогрупата, продуктите (2) и (4) бяха получени по два начина: от продуктите (1) и (3) с к. HNO_3 и чрез окисление с $NaNO_2$. Идентичността на получените по двата метода продукти показва, че хлорният атом и нитрогрупата встъпват на 7, респективно 2 място.

За доказване мястото на втория хлорен атом, съединение (4) е нагрявано с концентрирана водна и алкохолна солна киселина. При нагряване с к. HCl е изолиран изходният фенотиазиноксид (4), а при нагряване с алкохолна HCl се получава съответното дихлоро-производно (5).

На основание на досега известни данни, трябва да се счита, че вторият хлорен атом отива на пето място, т.е. орто- по отношение на азотния атом в ядрото, съдържащо хлор.

Тези разсъждения се потвърждават и от ИЧ-спектри на съединенията, дадени в Таблица 1.

Таблица 1

Съединение	$\nu_{C=O}$	ν_{as} (NO_2)	ν_s (NO_2)	$\nu_{S=O}$	$\nu_{arom.}$
2	1784, 1732	1534	1334	1019	3064
3	1783, 1732	1565	1319	-	3089
4	1785, 1732	1525	1333	1019	3063
5	1783, 1732	1563	1312	-	3090

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено е изследване върху получаването на 4-фенотиазинил-1,8-нафталенов анхидрид и неговите хлорнитро производни и техните продукти на окисление.

За първи път са идентифицирани пет фенотиазинилни производни на 1,8-нафталеновия анхидрид. Предстои получаването и на други производни от тази серия.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Патент USA № 2566250 (1951): C. A., 46,778 (1952).

[2] Патент Канада № 495719 (1953); РЖХим., 1955, 35701, СССР.

[3] Шевченко,Э., В.Дистанов, Л.Богданов. Авт. Свид. 804640.

[4] Тациед,Г., Д.Переяслова, Л.Чирва, Э.Юшко. Сцинтилаторы и орг. луминофоры, Харков, ВНИИ монокристалов, 1973, 2, 75.

[5] Kehrmann,F., O.Nassenko – B. 46,2809 (1973).

[6] Bojinov,V., N.Georgiev, P.Nikolov. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, 193, 129-138.

[7] Bojinov,V., N.Georgiev, P.Nikolov. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, 197, 181-189.

[8] Georgiev,N., V.Bojinov, P.Nikolov. Dyes and Pigments, 2009, 81, 18-26.

За контакти:

Доц. д-р Нейко Стоянов, Катедра „Химия и химични технологии”, Русенски университет”Ангел Кънчев”, Филиал – Разград, e-mail: nstoianov@uni-ruse.bg.

Докладът е рецензиран.