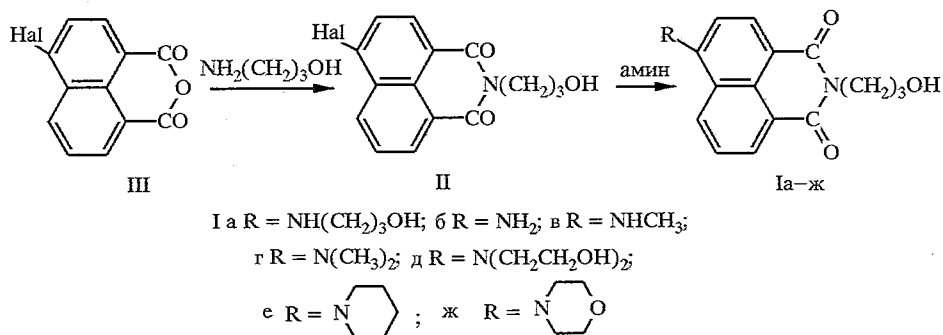


Р. А. Минакова, А. И. Бедрик, В. М. Шершуков,
Ю. Н. Суров, Н. С. Пивненко

СИНТЕЗ
ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ N-ИМИДОВ
4-ЗАМЕЩЕННОЙ НАФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Предложен удобный одностадийный метод синтеза N-(3-гидроксипропил)имида 4-пропаноламинафталевой кислоты. Показано, что моноэтиловый эфир этиленгликоля может успешно заменить растворители, используемые ранее для этих реакций.

Производные нафталевой кислоты нашли широкое применение как эффективные люминофоры желто-зеленого свечения; особенно большое значение приобрели производные этого ряда, содержащие активные группировки, такие, как амино-, сульфамидную, карбоксигруппу и др. [1, 2]. Среди них важное место занимают гидроксилсодержащие производные нафталимида. Нами синтезированы N-(3-гидроксипропил)имида 4-замещенной нафталевой кислоты (Ia—ж), содержащие в нафталиновом цикле электронодонорные заместители, в том числе и аминопропанол:



Обычно замещенные нафталимиды синтезируют в две стадии [3]: на первой образуется имид в результате реакции 4-хлорнафталевого ангидрида и первичного амина, на второй полученный имид нагревают в ДМФА с соответствующим амином. Характерно, что 1-аминопропанол-3 вступает в реакцию с хлорнафталевым ангидридом (III) значительно труднее (выход 25%), чем различные алифатические и даже ароматические амины. С помощью ИК спектроскопии мы показали, что с увеличением времени конденсации растет вероятность альтернативной реакции с участием гидроксильной группы в уксуснокислой среде, т. е. образования соединения со сложноэфирной группировкой. Помимо этого, на второй стадии возникает вероятность замены галогена на диметиламиногруппу в ДМФА. Эта реакция становится приоритетной особенно при пониженной основности вводимого в реакцию амина [4]. Поскольку на обеих стадиях имеем дело с реакциями бимолекулярного нуклеофильного замещения, то скорость реакции будет повышаться при увеличении диэлектрической проницаемости и полярности растворителя. Мы пришли к выводу, что оптимальным растворителем, отвечающим и технологическим требованиям, должен быть этилцеллозоль, имеющий более высокие диэлектрическую проницаемость и дипольный

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			T _{пл.} , °C	УФ спектр		ИК спектр, см ⁻¹	Выход, %
		C	H	N		λ _{max} , нм	(ε)		
Іа	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄	<u>68,90</u> 68,98	<u>6,20</u> 6,09	<u>8,50</u> 8,53	203...204	422	12265	1670 1643	70
Іб	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃	<u>75,38</u> 75,50	<u>4,72</u> 4,63	<u>10,20</u> 10,37	198...199	405	9509	1673 1663	35
Ів	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃	<u>67,43</u> 67,60	<u>5,34</u> 5,07	<u>9,72</u> 9,85	229...230	415	10500	1670 1658	60
Іг	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₃	<u>68,69</u> 68,45	<u>5,87</u> 6,04	<u>9,15</u> 9,40	128...129	405	9750	1690 1655	65
Ід	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₅	<u>63,81</u> 63,69	<u>6,29</u> 6,15	<u>7,57</u> 7,82	209...210	405	10050	1685 1648	67
Іе	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₃	<u>70,85</u> 71,00	<u>6,36</u> 6,50	<u>8,09</u> 8,28	118...119	401	9654	1690 1657	62
Іж	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₄	<u>66,89</u> 67,06	<u>5,73</u> 5,88	<u>8,05</u> 8,23	127...128	390	9762	1680 1650	70

момент по сравнению с уксусной кислотой, ДМФА и N-метилпирролидоном и при этом остающийся протонодонорным. Действительно, применение этилцеллозольва для синтеза нафталимида (Ia) дало хорошие результаты (выход 70%).

При синтезе N-(3-оксипропил)имидов 4-замещенной нафталевой кислоты (Iб, в, г, е, ж), не содержащих гидроксильных групп в нафталиновом цикле, первую стадию проводят в этилцеллозольве, а для второй, в зависимости от основности амина, могут быть использованы как этилцеллозольв, так и ДМФА. Водные растворы аминов (метиламин, диметиламин) берутся в двух-трехкратном избытке. В связи с тем, что реакция N-имидов 4-хлорнафталевой кислоты с аммиаком идет только под давлением, соединения Iб синтезировали восстановлением N-(3-гидрокси-пропил)имида 4-нитронафталевой кислоты.

Помимо того, что применение этилцеллозольва исключает побочные реакции, он имеет ряд преимуществ и в технологическом отношении.

В ИК спектрах синтезированных соединений наблюдается резкое снижение частоты валентных колебаний карбонильных групп по сравнению с исходным ангидридом, что хорошо согласуется с литературными данными [5] для циклических имидов дикарбоновых кислот. Заместители в нафталиновом цикле незначительно влияют на $\nu_{C=O}$. В спектрах ПМР исследуемых соединений обнаруживаются характерные мультиплеты нафталинового фрагмента, метиленовой цепи аминoproпанола, протонсо-держащих групп заместителей (см. экспериментальную часть). Исследованные спектры поглощения в толуоле подтверждает строение синтезированных соединений, так как поглощают они в области 390...417 нм, характерной для имидов замещенной нафталевой кислоты (таб.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР получены на спектрофотометре Tesla BS-487A с рабочей частотой 80 МГц, внутренний стандарт ТМС, растворитель $CDCl_3$, ИК спектры записаны на приборе Spесord IR-75 в таблетках КВг. Спектры поглощения измерены на приборе Spесord M-40, растворитель толуол.

N-(3-Гидроксипропил)имид 4-пропаноламинафталевой кислоты (Ia). Смесь 11,6 г (0,05 моль) 4-хлорнафталяного ангидрида III, 12 мл (0,16 моль) 1-аминопропанола-3, 60 мл этилцеллозольва кипятят 6 ч. Реакционную массу охлаждают и медленно выливают в 300 мл ледяной воды, выдерживают при комнатной температуре 15 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и кипятят 30 мин в 300 мл 3% водного раствора карбоната натрия. Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат. Выход 11,3 г (70%). $T_{пл}$ 203...204 °C (из бензола). Найдено, %: N 8,50. $C_{18}H_{20}N_2O_4$. Вычислено, %: N 8,53.

N-(3-Гидроксипропил)имид 4-нитронафталевой кислоты. Смесь 4,8 г (0,02 моль) 4-нитронафталяного ангидрида I и 1,9 г (0,025 моль) 1-аминопропанола-3 кипятят 6 ч в 50 мл этилцеллозольва. Реакционную массу охлаждают и медленно выливают в 200 мл холодной воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой и кипятят 30 мин в 100 мл 3% водного раствора карбоната натрия. Горячую смесь фильтруют, промывают водой до нейтральной реакции, 7% раствором соляной кислоты и снова водой. Выход 4 г (70%). $T_{пл}$ 132 °C (из пропанола-2). Найдено, %: N 9,10. $C_{15}H_{12}N_2O_5$. Вычислено, %: N 9,33.

Аналогично получают N-(3-гидроксипропил)имид 4-хлорнафталевой кислоты (II). Выход 64%. $T_{пл}$ 95 °C. Найдено, %: N 4,60; Cl 12,10. $C_{15}H_{12}NO_3Cl$. Вычислено, %: N 4,83; Cl 12,26.

N-(3-Гидроксипропил)имид 4-аминонафталевой кислоты (Iб). В кипящий раствор 7 г (0,023 моль) N-(3-гидроксипропил)имида 4-нитронафталевой кислоты в 200 мл пропилового спирта добавляют постепенно горячий раствор 28 г (0,14 моль) $SnCl_2$ в 28 г концентрированной соляной кислоты. Смесь кипятят 3 ч, охлаждают, фильтруют. Полученный осадок кипятят в 100 мл 10% водного раствора NaOH, затем фильтруют, промывают водой до нейтральной реакции. Выход 2,2 г (35%). $T_{пл}$ 198...199 °C (из толуола). Найдено, %: N 10,20. $C_{15}H_{14}N_2O_3$. Вычислено, %: N 10,37.

N-(3-Гидроксипропил)имид 4-метиламинафталевой кислоты (Iв). К кипящему раствору 5,8 г (0,02 моль) оксиимида II в 40 мл этилцеллозольва добавляют порциями в четыре приема 694

5,4 мл (0,06 моль) 33% раствора метиламина через каждый час. После добавления последней порции метиламина реакционную массу кипятят 3 ч, затем охлаждают, выливают в 200 мл ледяной воды и выдерживают 15 ч. Осадок отфильтровывают, сушат. Выход 3,4 г (60%). $T_{пл}$ 229...230 °С (из толуола). Найдено, %: N 9,72. $C_{16}H_{16}N_2O_3$. Вычислено, %: N 9,85.

Остальные N-(3-гидроксипропил)имиды 4-замещенной нафталевой кислоты получают аналогично, но при этом амин в эквивалентных количествах вводят в реакцию сразу весь (см. таблицу). Спектры ПМР (г): 2,90 (1H, с, OH); 2,05 (2H, м, 2'-CH₂); 3,10 (6H, с, N(CH₃)₂); 4,17 (2H, т, $J = 7,3$ Гц, OCH₂); 4,26 (2H, т, $J = 6,2$ Гц, CH₂); 7,11 (1H, д, 3-H); 7,64 (1H, д, д, 6-H); 8,43 (1H, д, 5-H); 8,44 (1H, д, 2-H); 8,53 м. д. (1H, д, 7-H). Ie 2,90 (1H, с, OH); 2,05 (2H, м, 2'-CH₂); 1,80 (6H, м, (CH₂)₃); 3,26 (4H, м, N(CH₂)₂); 4,17 (2H, м, N-CH₂); 4,26 (2H, т, OCH₂); 7,66 (1H, д, д, 6-H); 8,39 (1H, д, 5-H); 7,18 (1H, д, 3-H); 8,48 (1H, д, 2-H); 8,56 м. д. (1H, д, 7-H). Iж 2,90 (1H, с, OH); 2,05 (2H, м, 2'-CH₂); 3,26 (4H, м, N(CH₂)₂); 4,03 (4H, м, O(CH₂)₂); 4,17 (2H, т, N-CH₂); 4,26 (2H, т, OCH₂); 7,69 (1H, д, д, 6-H); 8,41 (1H, д, 5-H); 7,23 (1H, д, 3-H); 8,51 (1H, д, 2-H); 8,56 м. д. (1H, д, 7-H).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сальвицкая Л. Н., Чумак Т. В., Переяслова Д. Г., Панасенко Е. Е. // Органические люминесцентные материалы: Сб. науч. тр. — Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1989. — №24. — С. 139.
2. Сальвицкая Л. Н., Переяслова Д. Г., Головина Н. М., Кудинова Т. Т. // Пластмассы. — 1986. — № 1. — С. 44.
3. Красовицкий Б. М., Шевченко Э. А., Дистанов В. Б. // ЖОрХ. — 1983. — Т. 19. — С. 1305.
4. Кажока Х. А., Мейровиц И. А. // Изв. АН Латв.ССР. Сер. хим. — 1982. — №5. — С. 620.
5. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: ИЛ, 1963. — 590 с.

Институт монокристаллов НАН Украины,
Харьков 310001

Поступило в редакцию 14.04.98