

УДК 547.752:547.569.1

СИНТЕЗ 6-АЛКИЛМЕРКАПТО-1,2-ДИГИДРОБЕНЗО [cd]ИНДОЛ-2-ОНОВ И ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

А.Д.Исак, И.П.Погорелова, Е.А.Науменко

Восточно-Украинский национальный университет им. В.Даля (Рубежанский филиал), 93009, г. Рубежное Луганской области, ул. Ленина, 31. E-mail: isak@rfvnu.lg.ua.

Ключевые слова: синтез; 1,2-дигидробензо[cd]индол-2-он; 1,2-дигидробензо-[cd]индол-2-он-6-тиол; алкилирование; люминесценция; квантовый выход

Предложен оптимальный способ синтеза 6-меркапто-1,2-дигидробензо[cd]индол-2-она. Взаимодействием 6-меркапто-1,2-дигидробензо[cd]индол-2-она с галоген-алкилами в присутствии оснований получены неописанные 6-алкилмеркапто-1,2-дигидробензо[cd]индол-2-оны. Изучены их спектры поглощения и люминесценции. Рассчитан квантовый выход полученных соединений.

SYNTHESIS OF 6-ALKYLSULFANYL-1,2-DIHYDROBENZO[CD]INDOL-2-ONE AND THEIR LUMINESCENT PROPERTIES

A.D.Isak, I.P.Pogorelova, Ye.A.Naumenko

A convenient synthetic method for 6-mercaptanaphthostyryl has been offered. 6-alkylmercapto-1,2-dihydrobenzo[cd]indol-2-ones not described earlier have been obtained as a result of the interaction of 6-mercapto naphthostyryl with halogen alkyls in the presence of the bases. Their spectra of luminescence and absorption have been studied and quantum yield of alkylmercapto 1,2-dihydrobenzo[cd]indol-2-ones obtained has been calculated.

СИНТЕЗ 6-АЛКІЛМЕРКАПТО-1,2-ДИГІДРОБЕНЗО[CD]ІНДОЛ-2-ОНІВ ТА ЇХ ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ

О.Д.Исак, І.П.Погорелова, О.О.Науменко

Запропоновано зручний метод синтезу 6-меркапто-1,2-дигідробензо[cd]індол-2-ону. Взаємодією 6-меркапто-1,2-дигідробензо[cd]індол-2-ону з галогеналкілами в присутності основ отримані не описані 6-алкілмеркапто-1,2-дигідробензо[cd]індол-2-они. Вивчені їх спектри поглинання і люмінесценції та розраховано квантовий вихід отриманих алкілмеркапто-1,2-дигідробензо[cd]індол-2-онів.

1,2-Дигидробензо[cd]индол-2-он (нафтостирил) в последнее время находит все более широкое применение как полупродукт в различных отраслях химической промышленности. На его основе синтезированы многие классы красителей: катионные, полиметиновые, азометиновые, дисперсные и др., используемые для крашения химических и синтетических волокон, для изготовления паст для печати и шариковых ручек, в лазерной технике как модуляторы для считывания информации, в дефектоскопии и как метки при многих биологических исследованиях [1-3]. По этой причине поиск новых соединений и методик их получения в этом направлении всегда является актуальной проблемой. К таким соединениям можно отнести и 6-меркапто-1,2-дигидробензо[cd]индол-2-он.

В данной работе нами изучены различные способы синтеза этого соединения. Восстановление сульфокислот этого ряда до меркаптосоединений

идет с трудом [4, 5]. Более легко восстанавливаются сульфохлориды [4, 6, 7]. С целью выбора оптимального восстановителя для получения 6-меркапто-1,2-дигидробензо[cd]индол-2-она (2) было изучено восстановление 1,2-дигидробензо[cd]индол-2-он-6-сульфохлорида (1) оловом, хлоридом олова (II), цинком и литийалюминийгидридом. Максимальный выход (2) 80-90% был получен при восстановлении (1) хлоридом олова (II) в уксусной кислоте, насыщенной сухим хлороводородом [8, 9] (схема 1).

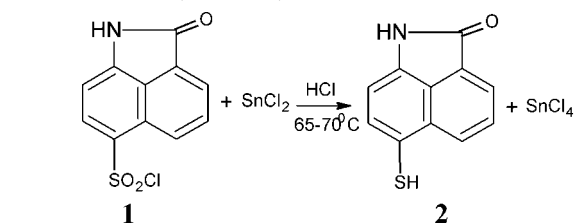


Схема 1

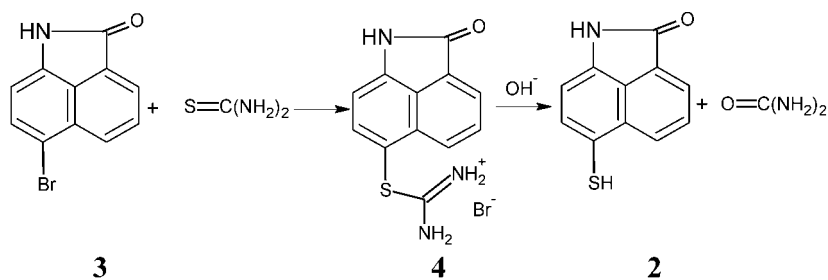


Схема 2

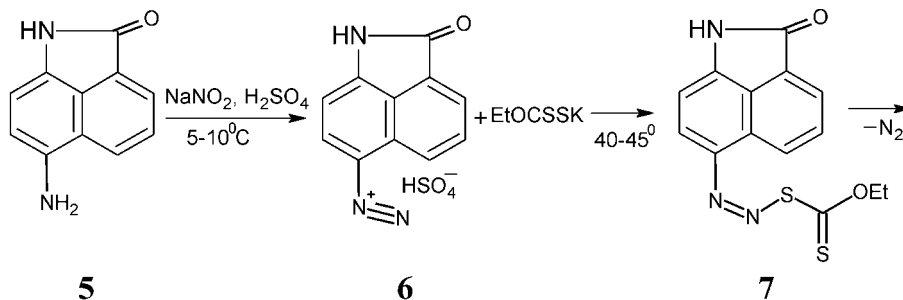


Схема 3

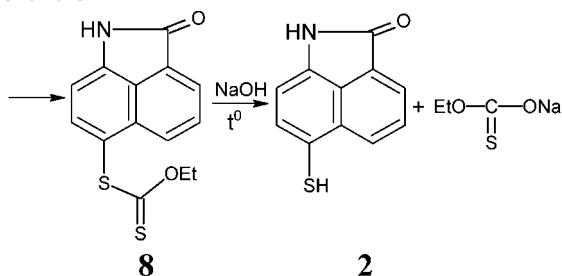


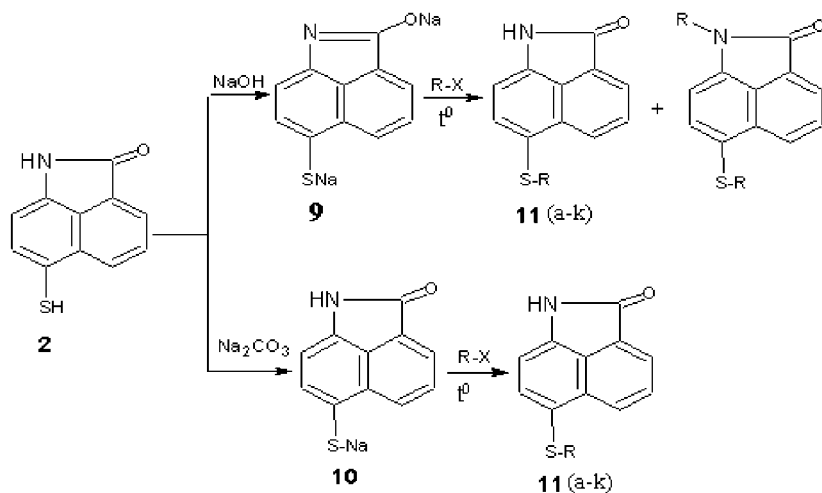
Схема 4

Бромирование 1,2-дигидробензо[cd]индол-2-она в уксусной кислоте приводит к образованию 6-бром-1,2-дигидробензо[cd]индол-2-она (3) с хорошим выходом. Атом брома в этом положении обладает сравнительно высокой подвижностью и легко вступает в реакции нуклеофильного замещения. При взаимодействии (3) с тиомочевинной в изопропиловом спирте образуется изотиоурониевая соль 1,2-дигидробензо[cd]индол-2-она (4), кото-

рая при кипячении в водно-спиртовом растворе щелочи переходит в (2) (схема 2).

Недостаток этого метода получения (2) в том, что тиомочевина является слабым нуклеофилом, и образование (4) идет сравнительно медленно и с низким выходом, не превышающим 55–65%. Невысокий выход (4) и наличие побочных примесей в соединении (2) требует дополнительной очистки конечного продукта, что принципиально важно при использовании (2) в качестве полупродукта для синтеза красителей, особенно красителей для лазеров.

Диазотированием 6-амино-1,2-дигидробензо[cd]индол-2-она (5) получена соль диазония (6), которая при взаимодействии с О-этилдитиокарбаматом калия промежуточно образует дитиокарбамат диазония (7). При нагревании соединение (7) разлагается с выделением азота и образованием 6-(О-этилтиокарбамат)-1,2-дигидробензо[cd]ин-



где : R = CH₃ (11a); C₂H₅ (11b); C₃H₇ (11c); i-C₃H₇ (11d); C₄H₉ (11e); i-C₄H₉ (11f); C₅H₁₁ (11g); C₆H₁₁ (11h); C₆H₁₃ (11i); C₇H₁₅ (11j); C₈H₁₇ (11k)

Схема 5

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений 2, 11(а-к)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %				Формула	Вычислено, %			
			С	Н	N	S		С	Н	N	S
2	92,1	314,5-315,0	65,49	3,62	7,11	16,24	C ₁₁ H ₇ NOS	65,69	3,51	6,96	15,94
11a	91,4	182,0-182,5	67,12	4,16	6,41	15,09	C ₁₂ H ₉ NOS	66,95	4,21	6,51	14,89
11b	68,5	166,0-166,5	68,02	4,88	6,02	14,14	C ₁₃ H ₁₁ NOS	68,10	4,83	6,11	13,98
11c	59,2	168,0-169,0	69,03	5,47	5,62	13,41	C ₁₄ H ₁₃ NOS	69,11	5,38	5,76	13,18
11d	76,3	206-207	69,19	5,31	5,88	13,29	C ₁₄ H ₁₃ NOS	69,11	5,38	5,76	13,18
11e	87,6	145-146	69,89	5,90	5,31	12,71	C ₁₅ H ₁₅ NOS	70,01	5,87	5,44	12,46
11f	66,3	164-165	70,09	5,81	5,39	12,63	C ₁₅ H ₁₅ NOS	70,01	5,87	5,44	12,46
11h	62,1	147-148	70,92	6,24	5,31	12,10	C ₁₆ H ₁₇ NOS	70,81	6,31	5,16	11,81
11g	52,7	269-271	72,00	6,11	5,12	13,56	C ₁₇ H ₁₇ NOS	72,05	6,05	4,94	11,31
11i	75,3	139,5-140,5	71,48	6,81	5,08	11,03	C ₁₇ H ₁₉ NOS	71,54	6,71	4,91	11,23
11j	79,8	146-147	72,11	7,00	4,79	11,02	C ₁₈ H ₂₁ NOS	72,20	7,07	4,68	10,71
11k	84,5	141-142,5	72,69	7,45	4,34	10,44	C ₁₉ H ₂₃ NOS	72,80	7,39	4,47	10,23

дол-2-она (8), нагреванием которого в щелочном растворе получен (2) (схемы 3, 4).

Для синтеза S-алкилзамещенных соединения (2) использовали галогеналкилы, содержащие подвижный атом галогена. Нами установлено, что наиболее высокие выходы получены при использовании алкилиодидов. Для введения СН₃- и С₂Н₅-группы в качестве алкилирующих агентов можно использовать диметил- или диэтилсульфат. Связывание образующегося галогеноводорода осуществляли растворами щелочи, карбоната натрия, поташа, а также третичными аминами. При проведении реакции в присутствии раствора гидроксида натрия образуется смесь продуктов S- и S,N-алкилирования, разделить которую очень трудно. Алкилирование в присутствии более слабых оснований, например, в растворе карбоната натрия, приводит к образованию только S-алкилпроизводных (11а-к), не содержащих примесей S,N-диалкилзамещенных, что, по-видимому, связано с

отсутствием в этих условиях эффекта кетоенольной таутомерии, наблюдаемой в присутствии гидроксида натрия (схема 5).

Строение соединения (11) подтверждено данными ИК- и ПМР-спектров. В ИК-спектрах соединений обнаружены характерные валентные колебания NH- и СО-групп. В ПМР-спектре (2) и (11b) сохраняется химический сдвиг NH- группы, равный 7,65 м.д. [10, 11]. Это свидетельствует о том, что при алкилировании (2) галогеналкилами в присутствии слабых оснований идет только S-алкилирование. Характеристики полученных соединений приведены в табл. 1. Спектральные характеристики полученных соединений приведены в табл. 2.

Нами были сняты спектры поглощения толуольного раствора (концентрация $5 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л) на приборе СФ-8 и изучены спектры люминесценции, а также рассчитан квантовый выход полученных 6-алкилмеркапто-1,2-дигидробензо

Таблица 2

Спектры поглощения и люминесценции соединений 11(а-к)

Соединение	R	УФ-спектры		Спектры люминесценции	
		λ_{\max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	λ_{\max} , нм	Квантовый выход
11a	СН ₃	386	5,25	511,7	0,078
11b	С ₂ Н ₅	380	5,64	507,9	0,057
11c	С ₃ Н ₇	381	5,40	519,0	0,094
11d	i-С ₃ Н ₇	376	5,82	507,9	0,074
11e	n-С ₄ Н ₉	385	5,58	507,9	0,069
11f	i-С ₄ Н ₉	390	5,45	507,9	0,070
11h	С ₅ Н ₁₁	385	5,28	511,7	0,076
11g	цикл-С ₆ Н ₁₁	380	5,35	510,0	0,085
11i	n-С ₆ Н ₁₃	385	5,30	507,9	0,080
11j	n-С ₇ Н ₁₅	384	4,95	510,5	0,070
11k	n-С ₈ Н ₁₇	385	5,47	509,8	0,072

[cd]индол-2-онов. Из полученных экспериментальных данных видно, что введение электронодонорных групп приводит к тушению люминесценции и снижению квантового выхода (табл. 2).

Экспериментальная часть

Спектры ^1H -ПМР записаны на приборе “Tesla BS 487c” (рабочая частота 80 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС. Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре “Spectord M40” в изопропиловом спирте. Для измерения спектров люминесценции и квантового выхода использовали установку, сконструированную на базе спектрометра ДФС-12, снабженную ртутной лампой ДРШ-250 и набором светофильтров. Измерения проводили в толуоле, который предварительно несколько раз перегоняли из кварцевой колбы. Контроль за ходом реакции и чистотой продуктов осуществляли методом бумажной и тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254 (этилацетат, этилацетат: СС14-10:1). Вещества обнаруживали УФ (254 нм). Очистку проводили на колонке с силикагелем Мегек 230-400 меш.

Данные элементного анализа полученных соединений приведены в табл. 1 и соответствуют расчетным значениям.

Исходный нафтостирил-6-сульфохлорид нарабатывали по методике [5, 6].

6-Меркапто-1,2-дигидробензо[cd]индол-2-он (2)

а) 13,4 г (0,05 Моль) 1,2-дигидробензо[cd]индол-2-он-6-сульфохлорида (1) растворяли в 325 мл раствора двухлористого олова (0,195 Моль), содержащего 115 г/л SnCl_2 в уксусной кислоте, насыщенной сухим хлороводородом. Реакционную массу при размешивании в течение 30 минут нагревали на водяной бане при 65-70°C и разбавляли водой до помутнения раствора. После охлаждения осадок отфильтровали, промывали водой, перекристаллизовывали из 50%-ной уксусной кислоты. Получено — 9,27 г (92,1%). Т. пл. — 314,5-315,0°C (из $\text{AcOH} + \text{H}_2\text{O}$).

б) Смесь 14,4 г (0,050 Моль) соединения (3) и 4,2 г (0,054 Моль) тиомочевины кипятили в течение 5 часов в 35 мл изопропилового спирта (до отсутствия (3) по хроматограмме). Затем к реакционной массе небольшими порциями прибавляли 3,1 г (0,075 Моль) едкого натра в 25 мл воды и кипятили 3 часа. Полученный раствор в течение часа нагревали с 0,1 г активированного угля. Раствор горячим фильтровали, фильтрат подкисляли разбавленной серной кислотой (1:50) до кислой реакции по реакции Конго. Осадок (2) фильтровали, промывали водой до нейтральной реакции и высушивали. Получено 8,15 г (88,5%) соединения (2), Т. пл. — 313-313,6°C (из $\text{AcOH} + \text{H}_2\text{O}$).

Спектр ПМР ^1H , δ , м.д.: 2,85 с (1H, SH); 7,60 с (1H, NH).

Найдено, %: С — 65,48; Н — 3,54; N — 6,88; S — 16,21. $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NOS}$. Вычислено, %: С — 65,69; Н — 3,51; N — 6,96; S — 15,94.

с) В 10 мл конц. соляной кислоты растворяли 4,61 г (0,025 Моль) (5). К охлажденному раствору прибавляли 10 г тонко измельченного льда. Полученный раствор охлаждали до 3-5°C и медленно прибавляли раствор 1,77 г (0,0257 Моль) нитрита натрия в 5 мл воды, поддерживая температуру реакционной массы ниже 5°C. В колбе объемом 75 мл растворяли 5,5 г (0,0342 Моль) этилксантогената калия и 0,1 г хлорида никеля (II). Полученный раствор нагревали до 45-50°C и медленно прибавляли при интенсивном размешивании охлажденный раствор соли диазония (6), а затем выдерживали при 50°C в течение одного часа. Образовавшийся осадок (7) отфильтровывали, промывали сначала 10%-ным раствором гидроксида натрия, затем водой до нейтральной реакции (по Конго красному). Выделенный (8) растворяли в 25 мл изопропилового спирта, нагревали до кипения и, отставив обогреть, к горячему раствору медленно при размешивании прибавляли 5,6 г (0,10 Моль) гранулированного гидроксида калия с такой скоростью, чтобы реакционная масса все время слегка кипела. Полученный раствор кипятили до тех пор (4-6 часов), пока взятая проба не будет полностью растворяться в воде. Отгоняли спирт, осадок растворяли в минимальном количестве воды, обрабатывали 0,25 г активированного угля, фильтрат подкисляли 5н. серной кислотой до кислой реакции по реакции Конго. Осадок фильтровали, промывали водой, сушили. Выделено — 4,15 г (82,6%) соединения (2), Т. пл. — 315-316°C (из $\text{AcOH} + \text{H}_2\text{O}$).

Спектр ПМР ^1H , δ , м.д.: 2,85 с (1H, SH); 7,60 с (1H, NH).

Найдено, %: С — 65,54; Н — 3,46; N — 7,11; S — 16,17. $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NOS}$.

Вычислено, %: С — 65,69; Н — 3,51; N — 6,96; S — 15,94.

6-Метилмеркапто-1,2-дигидробензо[cd]индол-2-он (12a)

5,1 г (0,025 Моль) соединения (3) растворяли в 125 мл ацетона. К полученному раствору приливали 125 мл 10%-ного раствора карбоната натрия (0,13 Моль). При размешивании прибавляли 7,5 мл (0,120 Моль) йодистого метила. Нагревали при слабом кипении 25 минут (до исчезновения исходного соединения по хроматограмме). Отгоняли ацетон. Осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Выход соединения (12a) составлял 4,9 г (91,4%). Т. пл. — 182,0-182,5°C (из водного этанола).

Аналогично получены и остальные 6-алкилмеркапто-1,2-дигидробензо[cd]индол-2-оны (12с-к), строение и свойства которых приведены в табл. 1 и 2.

6-Этилмеркапто-1,2-дигидробензо[cd]индол-2-он (12b)

В 100 мл бензола растворяли 5,1 г (0,025 Моль) соединения (2) и 4,5 мл триэтиламина. К полученному раствору небольшими порциями добавляли раствор 2,1 мл (0,016 Моль) диэтилсульфата

в 25 мл бензола. Содержимое колбы при перемешивании нагревали на водяной бане в течение 45 мин. (до исчезновения (2)) и отгоняли бензол. Остаток кристаллизовали из смеси бензол:гексан — 1:1.

Получено 5,1 г (88,1%) соединения (12b), Т.пл. — 169,5-170,0°C.

Выводы

1. Разработаны препаративные методы получения 6-меркапто-1,2-дигидробензо[cd]-индол-2-она из 1,2-дигидробензо[cd]индол-2-он-6-сульфохлаорида, 6-бром-1,2-дигидробензо[cd]индол-2-она и 6-амино-1,2-дигидробензо[cd]индол-2-она. Максимальный выход 6-меркапто-1,2-дигидробензо[cd]индол-2-она 80-90% получен при восстановлении 1,2-дигидробензо[cd]индол-2-он-6-сульфо-

хлорида хлоридом олова (II) в уксусной кислоте, насыщенной сухим хлороводородом.

2. Взаимодействием 6-меркапто-1,2-дигидробензо[cd]индол-2-она с галогеналкилами (C₁-C₈) в присутствии слабых оснований синтезированы новые 6-алкилмеркапто-1,2-дигидробензо[cd]индол-2-оны.

3. Для полученных соединений изучены спектры люминесценции и рассчитаны квантовые выходы. При этом показано, что введение электронодонорных алкилмеркаптогруппы в пара-положение по отношению к NH-группе приводит к тушению люминесценции и снижению квантового выхода по сравнению с незамещенным 1,2-дигидробензо[cd]индол-2-оном (квантовый выход составлял 0,27).

Литература

1. Качковский А.Д. *Строение и цвет полиметиновых красителей*. — К.: Наукова думка, 1989. — 232 с.
2. Михайленко Ф.А., Василенко Н.П., Качковский А.Д., Рожинский Ю.И. // *ЖОрХ*. — 1982. — Т. 18, вып. 2. — С. 435-441.
3. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. *Органические люминофоры*. — Л.: Химия, 1976. — 344 с.
4. Oae S., Togo H. // *Bull. Chem. Soc. Japan*. — 1983. — Vol. 56, №12. — P. 3802.
5. Марч. Дж. *Органическая химия / Пер. с англ.* — М.: Мир, 1988. — Т. 4. — С. 311.
6. *Синтез органических препаратов / Пер. с англ.* — М.: Госиздатинлит, 1949. — Сб. 1. — С. 381.
7. Мостославский М.А., Георгиева Е.Б. *Авт. свид. СССР №282328*. // *РЖХим*. — 1970.
8. Isak A.D., Pogorelova I.P. // *Nitrogen-Containing Heterocycles and Alkaloids*. — М.: Iridium-Pres, 2001. — Vol. 1. — P. 282.
9. Ісак О.Д., Погорелова І.П., Бібік Т.С. // *XIX Укр. конф. з орган. хімії(Львів, 10-14 вер. 2001р.):Тез. доп.* — Львів, 2001. — С. 75.
10. Ионин Б.И., Еришов Б.А. *ЯМР-спектроскопия в органической химии*. — М.: Химия, 1967. — 326 с.
11. *Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами / Пер. с англ.* — М.: Химия, 1967. — Кн. 1.

Надійшла до редакції 14.02.2005 р.