

УДК 547.658.2

Н. Ф. Федько, М. В. Шевченко, І. С. Мокруха, В. В. ВедутаОдеський національний університет імені І.І.Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса; e-mail: fedko@onu.edu.ua**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ТЕТРАОКТИЛАМОНІЙНИХ СОЛЕЙ 4,5-ДИЗАМІЩЕНИХ НАФТАЛІМІДІВ**

Синтезовано ряд тетраоктиламонійних солей 4,5-дизаміщених нафталімідів, які є зручними донорами 4,5-дизаміщеного нафталімідного фрагменту в м'яких умовах.

Ключові слова: аценафтен, нафталевий ангідрид, нафталімід, тетраоктиламонійна сіль.

Серед продуктів перетворення аценафтену широке застосування в різних областях науки і техніки знайшли нафталімід та його похідні, завдяки своїм фотохромним властивостям і біологічній активності [1-3].

Основним методом одержання N-алкілнафталімідів є ацилювання первинних амінів відповідними нафталевими ангідридами. Даний метод дозволяє одержати іміди в одну стадію, однак при амонолізі 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів можуть також протікати реакції заміщення в ароматичному ядрі, що зменшує вихід цільових продуктів. Крім того, низька розчинність дизаміщених нафталевих ангідридів в органічних розчинниках потребує проведення реакції ацилювання при достатньо жорстких умовах, за яких виключити заміщення, як правило, не вдається [4].

Метод алкілювання попередньо одержаних нафталімідів натрію та калію, або в умовах міжфазного каталізу солями тетраалкіламонію, також має свої недоліки, а саме протікання побічних реакцій нуклеофільного заміщення через використання концентрованих розчинів лугів [5].

Враховуючи вищесказане, завданням даного дослідження є одержання сполук, котрі були б ефективними донорами заміщеного в положеннях 4 та 5 нафталімідного ядра в малополярних системах, і дозволяли би проводити синтез N-алкіл-4,5-дизаміщених нафталімідів у м'яких умовах, без протікання побічних реакцій.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для синтезованих сполук ЯМР ^1H спектри виміряні на спектрометрі BRUKER WM 400 з робочою частотою 400 МГц, розчинник DMSO-d_6 , еталон-ТМС. ІЧ спектри сполук отримані на спектрометрі Perkin Elmer Frontier FT-IR. Контроль за проходженням реакцій та чистотою синтезованих сполук здійснювали методом тонкошарової хроматографії на пластинках Silicagel 60 F_{254} фірми Merck з наступним проявленням в УФ світлі, як елюент використовували хлороформ. Температури плавлення сполук виміряні в відкритому капілярі. 5,6-Дихлоро-, 5,6-дибромо-, 5,6-динітро-, 5-бромо-6-нітроаценафтени синтезували згідно методик, приведених у [6, 7].

DOI: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2\(66\).132047](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.2(66).132047)

© Н. Ф. Федько, М. В. Шевченко, І. С. Мокруха, В. В. Ведута, 2018

4,5-Дихлоронафталевий ангідрид (2а). До розчину 4.4 г (0.02 моль) 5,6-дихлороаценафтену в 300 мл безводної оцтової кислоти порціями при перемішуванні додавали 52.4 г (0.2 моль) безводного біхромату натрію. Реакційну суміш кип'ятили 6 годин, після чого додавали до неї 1 л води, осад відфільтровували і промивали водою. Одержаний продукт кип'ятили 1 годину з 200 мл 10% розчину гідроксиду натрію, нерозчинений залишок відфільтровували, фільтрат підкисляли 10% розчином сульфатної кислоти (до рН 3). Осад відфільтровували, промивали водою, сушили при 110°C. Процедуру переосадження повторяли 3 рази. Одержали 3 г (57%) 4,5-дихлоронафталевого ангідриду у вигляді білих кристалів, т. пл. 333-334°C. ІЧ спектр (KBr, см⁻¹): 3042, 1772 (ν_{C=O}), 1734 (ν_{C=O}), 1600, 1570, 1282, 1206, 1152, 1018. ЯМР ¹H спектр (ДМСО-d₆ відносно ТМС; δ, м.д., J, Гц): 8.50 д (2H), J₂₃=8.0 (H²); 8.03 д (2H), J₂₃=8.0 (H³).

4,5-Дибромонафталевий ангідрид (2б). Одержували аналогічно сполуці (3а), використовуючи 3.5 г (0.01 моль) 5,6-дибромонафтену в 100 мл безводної оцтової кислоти та 26.2 г (0.1 моль) безводного біхромату натрію. Одержали 0.84 г (36.5%) 4,5-дибромонафталевого ангідриду у вигляді світло-коричневих кристалів, т. пл. 366-368°C. ІЧ спектр (KBr, см⁻¹): 3040, 1768 (ν_{C=O}), 1730 (ν_{C=O}), 1600, 1570, 1600, 1282, 1148, 1016. ЯМР ¹H спектр (ДМСО-d₆ відносно ТМС; δ, м.д., J, Гц): 8.34 д (2H), J₂₃=7.6 (H²); 8.29 д (2H), J₂₃=7.6 (H³).

4,5-Динітронафталевий ангідрид (2в). Одержували аналогічно сполуці (3а), використовуючи 1 г (0.004 моль) 5,6-динітроаценафтену в 30 мл безводної оцтової кислоти та 10.5 г (0.04 моль) безводного біхромату натрію. Одержали 0.8 г (70%) 4,5-динітронафталевого ангідриду у вигляді жовто-помаранчевих кристалів, т. пл. >350°C. ІЧ спектр (KBr, см⁻¹): 3050, 1795 (ν_{C=O}), 1760 (ν_{C=O}), 1595, 1532 (ν_{NO₂}), 1370, 1342 (ν_{NO₂}), 1285, 1220, 1150, 1040, 838, 742. ЯМР ¹H спектр (ДМСО-d₆ відносно ТМС; δ, м.д., J, Гц): 8.79 д (2H), J₂₃=7.6 (H²); 8.70 д (2H), J₂₃=7.6 (H³).

4-Бromo-5-нітронафталевий ангідрид (2г). Одержували аналогічно сполуці (3а), використовуючи 2.8 г (0.01 моль) 5-бром-6-нітроаценафтену в 100 мл безводної оцтової кислоти 26.2 г (0.1 моль) безводного біхромату натрію. Одержали 1.9 г (33%) 4-бром-5-нітронафталевого ангідриду з т. пл. 310°C. ІЧ спектр (KBr, см⁻¹): 3042, 1783 (ν_{C=O}), 1739 (ν_{C=O}), 1593, 1543 (ν_{NO₂}), 1380, 1326 (ν_{NO₂}), 1288, 1218, 1123, 1039, 900, 807, 731. ЯМР ¹H спектр (ДМСО-d₆ відносно ТМС; δ, м.д., J, Гц): 8.68 д (1H), J₆₇=7.6 (H⁷); 8.47 д (1H), J₂₃=7.6 (H²); 8.44 д (1H), J₆₇=7.6 (H⁶); 8.43 д (1H), J₂₃=7.6 (H³).

4,5-Дихлоронафталімід (3а). 2.5 г (0.01 моль) 4,5-дихлоронафталевого ангідриду і 40 мл 25%-го розчину аміаку нагрівали на водяній бані впродовж 5 годин. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури, осад відфільтровували, промивали водою, сушили при 110 °C. Одержали 2.2 г (90%) 4,5-дихлоронафталіміду у вигляді світло-жовтих кристалів, т. пл. >350 °C. ІЧ спектр (KBr, см⁻¹): 3166, 3038, 1698 (ν_{C=O}), 1670 (ν_{C=O}), 1568, 1344, 1260, 1184, 1080, 1044. ЯМР ¹H спектр (ДМСО-d₆ відносно ТМС; δ, м.д., J, Гц): 8.30 д (1H), J₂₃=7.6 (H²); 7.94 д (1H), J₂₃=7.6 (H³); 11.82 с (NH).

4,5-Дибромонафталімід (3б). Одержували аналогічно сполуці (4а), використовуючи 1.8 г (0.005 моль) 4,5-дибромонафталевого ангідриду і 30 мл 25% водного розчину аміаку. Одержали 1.6 г (91%) 4,5-дибромонафталіміду у вигляді світ-

ло-жовтих кристалів, т. пл. $>350^{\circ}\text{C}$. ІЧ спектр (KBr, cm^{-1}): 3166, 3038, 1704 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1677 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1568, 1344, 1260, 1184, 1080, 1044. ЯМР ^1H спектр (ДМСО- d_6 , відносно ТМС; δ , м.д., J , Гц): 8.33 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H²); 8.28 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H³); 11.8 с (NH).

4,5-Динітронафталімід (3в). Одержували аналогічно сполуці (4а), використовуючи 0.5 г (0.002 моль) 4,5-динітронафталенового ангідриду і 15 мл 25% розчину аміаку. Одержали 0.45 г (83%) 4,5-динітронафталіміду у вигляді жовтих кристалів, т. пл. $>350^{\circ}\text{C}$. ІЧ спектр (KBr, cm^{-1}): 3160, 3040, 1720($\nu_{\text{C=O}}$); 1687($\nu_{\text{C=O}}$); 1672, 1595, 1532 (ν_{NO_2}), 1375, 1340, 1260, 1184, 1080, 1044, 841, 740. ЯМР ^1H спектр (ДМСО- d_6 , відносно ТМС; δ , м.д., J , Гц): 8.78 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H²); 8.70 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H³); 11.78 с (NH).

4-Бromo-5-нітронафталімід (3г). Одержували аналогічно сполуці (4а), використовуючи 0.5 г (0.0015 моль) 4-бромо-5-нітронафталенового ангідриду і 15 мл 25% водного розчину аміаку. Одержали 0.44 г (91%) 4-бром-5-нітронафталіміду у вигляді жовтих кристалів з т. пл. $>350^{\circ}\text{C}$. ІЧ спектр (KBr, cm^{-1}): 3180, 3066, 1713($\nu_{\text{C=O}}$), 1684($\nu_{\text{C=O}}$), 1591, 1540 (ν_{NO_2}), 1385, 1353, 1268, 1194, 1113, 888, 700. ЯМР ^1H спектр (ДМСО- d_6 , відносно ТМС; δ , м.д., J , Гц): 8.64 д (1H), $J_{67}=8.0$ (H⁷); 8.40 д (1H), $J_{23}=7.6$ (H²); 8.38 д (1H), $J_{67}=8.0$ (H⁶); 8.41 д (1H), $J_{23}=7.6$ (H³), 11.8 с (NH).

Тетраоктиламоній йодид. 26 г (0.2 моль) *n*-октиламіну, 168 г (0.7 моль) йодистого октилу і 55 г (0.4 моль) карбонату калію нагрівали при перемішуванні на водяній бані при температурі 90°C впродовж 20 годин. Після охолодження реакційної суміші додавали воду для розчинення неорганічних солей і хлороформ, органічний шар відділяли і промивали три рази 10 % розчином аміаку, потім водою, сушили сульфатом натрію. Після відгонки хлороформу і перекристалізації продукту із етанолу отримали 84 г (70 %) тетраоктиламоній йодиду у вигляді безбарвних пластинок з т. пл. $121-122^{\circ}\text{C}$.

Тетраоктиламонійна сіль 4,5-дихлоронафталіміду (4а). 0.14 г ($5 \cdot 10^{-4}$ моль) тонкоподрібненого 4,5-дихлоронафталіміду змішували з 20 мл 5 % водного розчину NaOH і з розчином 0.24 г ($4 \cdot 10^{-4}$ моль) йодиду тетраоктиламонію в 20 мл бензену. Реакційну суміш енергійно перемішували при кімнатній температурі впродовж 2 годин, відділяли органічний шар, промивали його водою до нейтральної реакції, сушили сульфатом натрію. Після відгонки розчинника отримали 0.28 г (96 %) солі **5а** у вигляді безбарвних пластинок з т.пл. $130-133^{\circ}\text{C}$. Водний шар підкислювали соляною кислотою і регенерували 4,5-дихлоронафталімід, що не прореагував.

Тетраоктиламонійна сіль 4,5-дибромонафталіміду (4б). Отримували аналогічно сполуці (5а), використовуючи 0.18 г ($5 \cdot 10^{-4}$ моль) 4,5-дибромонафталіміду та 0.24 г ($4 \cdot 10^{-4}$ моль) йодиду тетраоктиламонію. Отримали 0.31 г (95 %) солі **5б** у вигляді безбарвних пластинок з т.пл. $118-119^{\circ}\text{C}$.

Тетраоктиламонійна сіль 4,5-динітронафталіміду (4в). Отримували аналогічно сполуці (5а), використовуючи 0.14 г ($5 \cdot 10^{-4}$ моль) 4,5-динітронафталіміду та 0.24 г ($4 \cdot 10^{-4}$ моль) йодиду тетраоктиламонію. Отримали 0.28 г (93 %) солі **5в** у вигляді жовтих пластинок з т.пл. $115-116^{\circ}\text{C}$.

Тетраоктиламонійна сіль 4-бромо-5-нітронафталіміду (4г). Отримували аналогічно сполуці (5а), використовуючи 0.16 г ($5 \cdot 10^{-4}$ моль) 4-бромо-5-

нітронафталіміду та 0.24 г ($4 \cdot 10^{-4}$ моль) йодиду тетраоктиламонію. Отримали 0.28 г (93 %) солі **5в** в вигляді світло-жовтих пластинок з т.пл. 121-123 °С.

Синтез 4,5-дихлоро-N-октилнафталіміду (5а) амінолізом 4,5-дихлоронафталевого ангідриду октиламіном. Розчин 0.3 г ($1 \cdot 10^{-3}$ моль) 4,5-дихлоронафталевого ангідриду і 0.2 г ($1.5 \cdot 10^{-3}$ моль) *n*-октиламіну в 50 мл безводної оцтової кислоти кип'ятили 50 годин до повного перетворення вихідного ангідриду. В реакційну суміш додавали 50 мл води. Продукт екстрагували хлороформом, сушили сульфатом натрію, упарювали хлороформ. Одержаний залишок перекристалізовували з етанолу. Отримали 0.17 г (45%) 4,5-дихлоро-N-октилнафталіміду у вигляді світло-жовтих голок з т. пл. 111-113 °С. ІЧ спектр (KBr, cm^{-1}): 2924, 1698 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1672 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1582, 1570, 1350, 1230, 1162, 1084, 1046, 720. ЯМР ^1H спектр (ДМСО- d_6 , відносно ТМС; δ , м.д., J , Гц): 0.91 т (3H, CH_3); 1.20-1.80 м (12H, $(\text{CH}_2)_6$); 4.21 т (2H), $J_{\text{a6}}=7.6$ (NCH $_2$); 8.32 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H 2); 7.88 д (1H), $J_{23}=8.0$ (H 3).

Синтез 4,5-дихлоро-N-октилнафталіміду (5а) міжфазним алкілюванням 4,5-дихлоронафталіміду. Суспензію 0.3 г ($1 \cdot 10^{-3}$ моль) тонкоподрібненого 4,5-дихлоронафталіміду в 20 мл 15% водного розчину NaOH додавали до розчину 20 мл 0.2 г ($1 \cdot 10^{-3}$ моль) октилброміду і 0.05 г бутилтриалкіламоній броміду (ББТА) в бензені. Реакційну масу нагрівали при температурі 80°C впродовж 9 годин, енергійно перемішуючи. Далі реакційну суміш охолоджували до 20°C, відділяли органічну фазу, сушили хлоридом кальцію, потім відфільтровували через шар оксиду алюмінію для відділення ББТА. Після відгонки розчинника одержали 0.25 г (66%) 4,5-дихлоро-N-октилнафталіміду у вигляді світло-жовтих голок з т. пл. 111-113 °С.

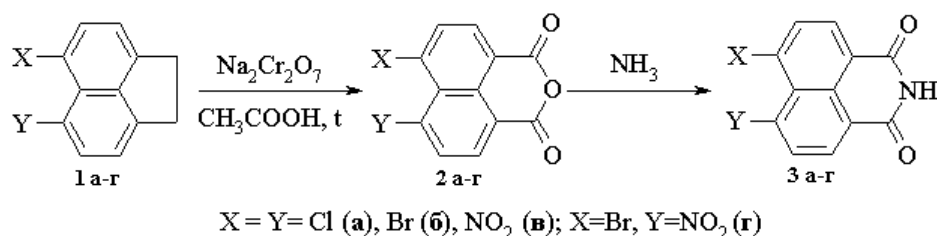
Синтез 4,5-дихлоро-N-октилнафталіміду (5а) алкілюванням тетраалкіламонійної солі 4,5-дихлоронафталіміду. До розчину 0.4 г ($5.0 \cdot 10^{-4}$ моль) тетраоктиламонійної солі 4,5-дихлоронафталіміду (4а) в 50 мл бензену додавали 0.1 г ($5.0 \cdot 10^{-4}$) моль *n*-октилброміду. Реакційну суміш перемішували при 40°C 20 хв, далі відфільтровували через шар оксиду алюмінію для відділення тетраоктиламонійброміду. Після відгонки розчинника продукт перекристалізовували із етанолу. Одержали 0.18 г (95%) 4,5-дихлоро-N-октилнафталіміду у вигляді світло-жовтих кристалів з т. пл. 112-113 °С.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як субстрати для вивчення особливостей одержання тетраоктиламонійних солей 4,5-дизаміщених імідів 1,8-нафталіндикарбонової кислоти були обрані 4,5-дихлоро-, 4,5-дибромо-, 4,5-динітро- та 4-бромо-5-нітронафталіміди (**3а-г**). Дані речовини були синтезовані ацилюванням аміаку відповідними нафталевими ангідридами (**2а-г**), які в свою чергу отримували окисленням 5,6-дизаміщених аценафтенів (**1а-г**) (схема 1). Вибір такого ряду сполук обумовлений бажанням дослідити можливість використання тетраалкіламонійних солей для отримання різноманітних 4,5-дизаміщених N-алкілнафталімідів.

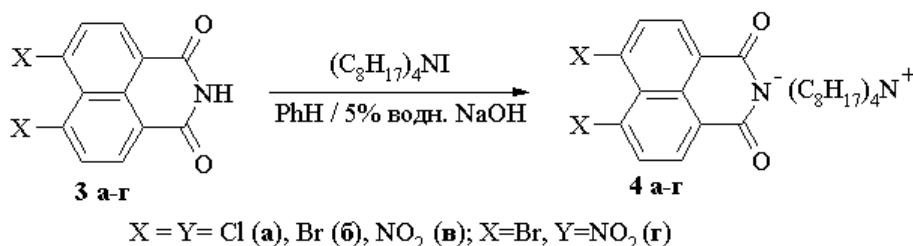
Відомо, що шестичленний нафталімідний цикл має високу стійкість і не розкривається при дії водних розчинів лугів. Тому тетраоктиламонійні солі 4,5-дизаміщених нафталімідів вдалося одержати шляхом обміну аніонів і екстракції цільової солі в органічну фазу з використанням в якості реагенту тетраоктиламоній йодиду.

Схема 1



Синтез проводили в двофазній системі «бензен – 5% водний розчин NaOH» при кімнатній температурі, використовуючи півторакратний надлишок 4,5-дизаміщеного нафталіміду (схема 2):

Схема 2



Вибір в якості реагенту тетраоктиламоній йодиду обумовлений можливістю використання зручного методу контролю повноти перетворення тетраоктиламонійної солі: йодоводнева кислота, на відміну від хлороводневої і нітратної кислот, а також нафталіміду, в оцтовій кислоті є сильною. Це дозволяє визначати вміст тетраоктиламоній нафталіміду в присутності тетраоктиламоній йодиду в середовищі безводної оцтової кислоти титруванням хлорною кислотою. Крім того йодиди тетраалкіламонію можна достатньо легко отримати із відповідних третинних амінів і алкілйодидів.

Склад і будову тетраалкіламонійних солей дизаміщених нафталімідів встановлено методами ІЧ та ЯМР ¹H спектроскопії.

В ІЧ спектрах тетраоктиламонійних солей дизаміщених нафталімідів відсутня смуга валентних коливань NH-зв'язків, що є ще одним підтвердженням утворення солей. Смуга поглинання імідної карбоксильної групи дещо розширена в порівнянні з відповідною смугою для імиду та зміщена в область більш низьких частот.

Спектри ЯМР ¹H повністю підтверджують будову синтезованих сполук. Сигнали ароматичних протонів H² і H³ проявляються у виді дублетів при 8.25-8.29 та при 8.27-8.24 м.д. Протони тетраоктиламонійних катіонів солей (**4a-г**) поглинають в області 0.9-4.2 м.д.

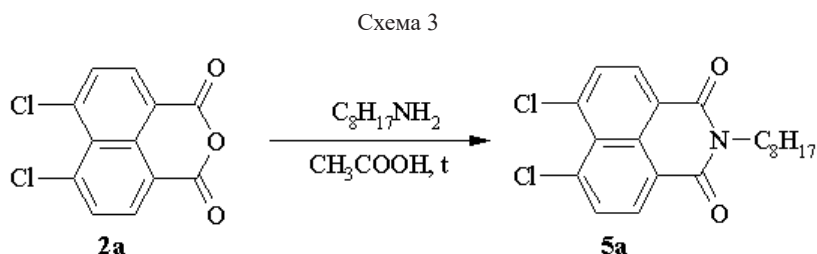
Для тетраоктиламонійних солей 4,5-дизаміщених нафталімідів спостерігається зсув сигналів ароматичних протонів в область сильних полів на 0.06-0.07 м.д. для протона H² і на 0.03-0.04 м.д. для протона H³ в порівнянні з відповідними

нафталімідами. Цей факт пояснюється збільшенням електронної густини на цих атомах вуглецю внаслідок впливу негативно зарядженого імідного фрагменту і відповідно ростом константи екранування [8].

Одержані тетраоктиламонійні солі 4,5-дизаміщених нафталімідів на відміну від відповідних нафталімідів розчинні в неполярних органічних розчинниках, наприклад в бензені та толуені.

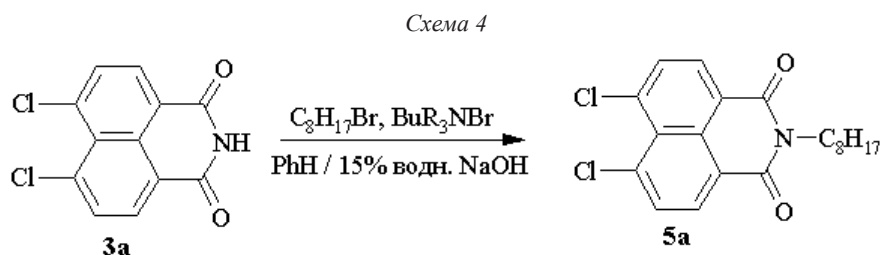
Також була вивчена можливість одержання N-алкілнафталімідів з замісниками в положеннях 4 та 5 із відповідних тетраалкіламонійних солей і проведено порівняння цього методу синтезу N-алкілнафталімідів з відомими методами. Для цього трьома шляхами був одержаний N-октил-4,5-дихлоронафталімід.

Перший шлях полягав у амонолізі 4,5-дихлоронафталенового ангідриду (**2a**) *n*-октиламіном (схема 3):



Синтез проводили з використанням як розчинника безводної оцтової кислоти, в якій за літературними даними виключається протікання реакції нуклеофільного заміщення атома галогену або нітрогрупи на алкіламіногрупу. Але внаслідок поганої розчинності 4,5-дихлоронафталенового ангідриду в оцтовій кислоті та утворення октиламонійної солі оцтової кислоти концентрації ангідриду та вільного аміну в розчині дуже низькі, що призводить до дуже повільного протікання амонолізу – реакційну суміш довелося кип'ятити впродовж 50 годин. Вихід N-октил-4,5-дихлоронафталіміду (**5a**), одержаного даним способом, склав 45%.

Другий спосіб синтезу N-октил-4,5-дихлоронафталіміду полягав у міжфазному алкілюванні відповідних 4,5-дизаміщених нафталімідів натрію октилбромідом з використанням як каталізатора бутилтриалкіламоній броміду (схема 4):

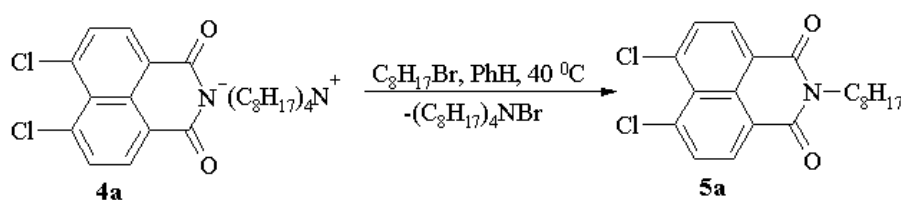


Синтез проводили у двофазній системі «бензен – 15% розчин NaOH» впродовж 8 годин. При цьому методом тонкошарової хроматографії було зафіксоване утворення не тільки відповідного цільового N-октил-4,5-дихлоронафталіміду, але

й побічного продукту, блакитний колір люмінесценції якого дозволяє припустити його будову як алкокси- або гідроксизаміщеного в ароматичному ядрі нафталіміду. Вихід N-октил-4,5-дихлоронафталіміду (**5a**), одержаного цим методом, склав 66%.

Третій шлях одержання N-октил-4,5-дихлоронафталіміду полягав у алкілуванні отриманої тетраоктиламонійної солі 4,5-дихлоронафталіміду октилбромідом у м'яких умовах: в бензені при 40 °C (схема 5):

Схема 5



В даних умовах реакція протікала за 20 хвилин з виходом цільового продукту (**5a**) 95%. Утворення побічних продуктів не спостерігалось.

Таким чином, тетраоктиламонійні солі 4,5-дизаміщених нафталімідів є зручними речовинами для введення нафталімідного фрагменту в м'яких умовах завдяки їх високій розчинності в малополярних середовищах у порівнянні з відповідними дизаміщеними нафталевими ангідридами і нафталімідами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Jiang G., Wang S., Yuan W. Highly Fluorescent Contrast for Rewritable Optical Storage Based on Photochromic Bisthiénylene-Bridged Naphthalimide Dimer // Chem. Mater. – 2006. – Vol. 18, N 2. – P. 235-237.
2. Domaille D.W., Que E.L., Chang C.J. Synthetic fluorescent sensors for studying the cell biology of metals // Nat. Chem. Biol. – 2008. – N 4. – P. 168-175. <http://dx.doi.org/10.1038/nchembio0808-507>
3. Tan S., Yin H., Chen Z. Oxo-heterocyclic fused naphthalimides as antitumor agents: Synthesis and biological evaluation // Eur. J. Med. Chem. – 2013. – Vol. 62, N 4. – P. 130-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.12.039>
4. Аникин В.Ф., Куприян Д.Г. Особенности аминолита 4,5-дихлоронафталинового ангидрида первичными аминосоединениями // Журн. орган. химии. – 2000. – Т. 36, № 11. – С. 1720-1726.
5. Аникин В.Ф., Краснова Е.А., Куприян Д.Г. Алкилирование 1Н-бенз[de]изохинолин-1,3(2Н)-диона и бенз[cd]индол-2(1Н)-она в условиях межфазного катализа // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73, № 3. – С. 459-462.
6. Дашевский М.М., Петренко Г.П. О 4,5-дихлораценафтене и продуктах его окисления // Укр. хим. журн. – 1955. – Т. 21, № 3. – С. 370-372.
7. Дашевский М.М. Аценафтен. – М.: Химия, 1966. – 460 с.
8. Воловенко Ю.М., Туров О.В. Ядерный магнитный резонанс. – К.: ВТФ "Перун", 2007. – 480 с.

Стаття надійшла до редакції 16.02.2018

Н. Ф. Федько, М. В. Шевченко, І. С. Мокруха, В. В. Ведута

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова
ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса; e-mail: fedko@onu.edu.ua

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРАОКТИЛАММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ 4,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЛИМИДОВ

Синтезирован ряд тетраалкиламмонийных солей 4,5-дизамещенных нафталимидов, являющихся удобными донорами 4,5-дизамещенного нафталимидного фрагмента в мягких условиях.

Ключевые слова: аценафтен, нафталевый ангидрид, нафталимид, тетраоктиламмонийная соль.

N. F. Fed'ko, M. V. Shevchenko, I. S. Mokrukha, V. V. Veduta

I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Organic Chemistry,
Dvoryanskaya St. 2., Odessa, 65026, Ukraine; e-mail: fedko@onu.edu.ua

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TETRAOCTYLAMMONIUM SALTS OF 4,5-DISUBSTITUTED NAPHTHALIMIDES

The tetraoctylammonium salts of 4,5-dichloro-1,8-naphthalimide, 4,5-dibromo-1,8-naphthalimide, 4,5-dinitro-1,8-naphthalimide and 4-bromo-5-nitro-1,8-naphthalimide were synthesized with high yields of 93-96 %. The synthesis was performed with corresponding 4,5-disubstituted 1,8-naphthalimides and tetraoctylammonium iodide as starting materials in two-phase system "benzene – 5% NaOH aqueous solution" at room temperature by anion exchange and subsequent extraction of the desired salts into organic phase. Starting 4,5-dichloro-, 4,5-dibromo-, 4,5-dinitro- and 4-bromo-5-nitro-1,8-naphthalimides were obtained by oxidation of 4,5-disubstituted acenaphthenes and further acylation of ammonia by corresponding 4,5-disubstituted naphthalic anhydrides.

The structures of the synthesized tetraoctylammonium salts of 4,5-disubstituted 1,8-naphthalimides were confirmed by IR and NMR ¹H spectroscopy. It was observed that signals of aromatic protons of tetraoctylammonium salts are situated in NMR ¹H spectra in stronger field in comparison with corresponding 4,5-disubstituted naphthalimides. Furthermore, the valence vibration band of NH bond is absent in IR spectra of obtained tetraoctylammonium salts, while the band of imide carbonyl group is shifted to the low frequency region comparing to corresponding 4,5-disubstituted naphthalimides.

The obtained tetraoctylammonium salts of 4,5-disubstituted naphthalimides are soluble in nonpolar organic solvents, for example in benzene and toluene, unlike the corresponding naphthalimides.

The ability of tetraoctylammonium salts of 4,5-disubstituted naphthalimides to be effective donors of 4,5-disubstituted 1,8-naphthalimide fragment in mild conditions was shown. The proposed method for the synthesis of functional derivatives of 4,5-disubstituted naphthalimides, based on the alkylation reactions of tetraalkylammonium salts, has a number of synthetic advantages in comparison with the method of acylation of primary amines with naphthalic anhydrides and the method of phase-transfer catalytic alkylation of naphthalimides.

Keywords: acenaphthene, naphthalic anhydride, naphthalimide, tetraalkylammonium salt.

REFERENCES

1. Jiang G., Wang S., Yuan W. *Highly Fluorescent Contrast for Rewritable Optical Storage Based on Photochromic Bisthiénylene-Bridged Naphthalimide Dimer*. Chem. Mater, 2006, vol. 18, no 2, pp. 235-237. <http://dx.doi.org/10.1021/cm052251i>
2. Domaille D.W., Que E.L., Chang C.J. *Synthetic fluorescent sensors for studying the cell biology of metals*. Nat. Chem. Biol. 2008, no 4, pp. 168-175. <http://dx.doi.org/10.1038/nchembio0808-507>
3. Tan S., Yin H., Chen Z. *Oxo-heterocyclic fused naphthalimides as antitumor agents: Synthesis and biological evaluation*. Eur. J. Med. Chem., 2013, vol. 62, no 4, pp. 130-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.12.039>
4. Anikin V.F., Kuprijan D.G. *Osobennosti aminoliza 4,5-dihloronaftalevogo angidrida pervichnymi aminosodinenijami*. Zhurn. organ. himii, 2000, vol. 36, no 11, pp. 1720-1726. (in Russian)
5. Anikin V.F., Krasnova E.A., Kuprijan D.G. *Alkilirovanie 1N-benz[de]izo-hinolin-1,3(2N)-diona i benz[cd]indol-2(1N)-ona v uslovijah mezhfaznogo kataliza*. Zhurn. prikl. Himii, 2000, vol. 73, no 3, pp. 459-462. (in Russian)
6. Dashevskij M.M., Petrenko G.P. *O 4,5-dihloracenaftene i produktah ego okislenija*. Ukr. him. Zhurn, 1955, vol. 21, no 3, pp. 370-372. (in Russian)
7. Dashevskij M.M. *Acenaften*. Moscow, Himija, 1966, 460 p. (in Russian)
8. Volovenko Ju.M., Turov O.V. *Jadernij magnitnij rezonans*. Kiev, VTF "Perun", 2007, 480 p. (in Ukrainian)