

УДК 547.814

## СИНТЕЗ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА 7-АМИНОКУМАРИНОВ

И. И. ГРАНДБЕРГ, Л. К. ДЕНИСОВ, Л. М. МЕЛЬНИКОВА,  
О. А. ПОПОВА, Г. П. ТОКМАКОВ, В. Н. ДРОЗД, В. Н. КНЯЗЕВ  
(Кафедра органической химии)

В настоящее время замещенные 7-аминокумарины являются лучшими красителями для лазеров с перестраиваемой частотой, генерирующими в синей области спектра. Однако их синтез описан главным образом в патентах, а воспроизведение патентных данных не всегда возможно. Для наиболее перспективных аминокумаринов приводятся только генерационные характеристики, сведения о синтезе и другие физико-

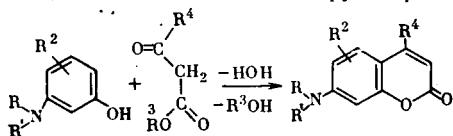


Схема 1.

химические константы отсутствуют. В последние годы фирмы ФРГ и США крайне неохотно продают СССР красители для лазеров, относя их к стратегическому сырью, да и стоимость их крайне высокая. Все это

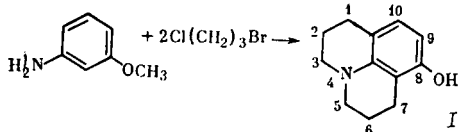
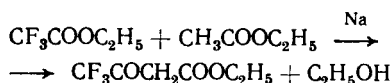
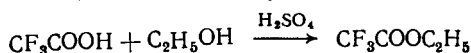


Схема 2.

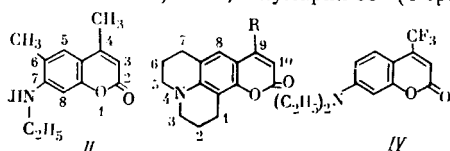
и побудило нас провести работу с целью отработки синтезов известных 7-аминокумаринов при использовании отечественного сырья.

В основу синтеза была положена известная конденсация Пехмана, заключающаяся во взаимодействии в нашем случае метаминифенолов с эфирами β-кетокислот (схема 1). В качестве аминифенолов были использованы: 2-этиламино-4-окситолуол, производящийся как полупродукт на Березниковском химкомбинате, мета-диэтиламинофенол, выпускаемый также этим химкомбинатом, и 8-оксилюлолидин (схема 2, I), полученный нами по методике, описанной в [5].

Для синтеза 7-диметиламино-4-метилкарбостирила (карбостирила 165) был применен реактивный мета-диметиламиноанилин. В качестве эфиров β-кетокислот служили реактивный ацетоуксусный эфир и этиловый эфир 4-трифторметилацетоуксусной кислоты, полученные нами по схемам, изложенным в работах [2, 3].



Конденсация Пехмана идет в присутствии кислот Льюиса, мы с успехом использовали для этих целей четыреххлористый титан [4]. Таким методом по схеме, описанной выше, были получены: кумарин-2<sup>1</sup> (4,6-диметил-7-этиламинокумарин) II; кумарин-102 (2, 3, 6, 7-тетрагидро-9-метил-1Н, 5Н, 11Н-[1]-бензопирано [6, 7, 8-ij]-хинолизин-11-он) III; кумарин-35 (4-три-



III при R=CH<sub>3</sub>  
VI при R=CF<sub>3</sub>



Схема 3.

фторметил-7-диэтиламинокумарин) IV; кумарин-151 (7-амино-4-трифторметилкумарин) V и кумарин-153 (2, 3, 6, 7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н, 5Н, 11Н [1]-бензопирано [6, 7, 8-ij]-хинолизин-11-он) VI (схема 3). Хорошими красителями для лазеров являются также и 1-азакумарины или карбостирилы.

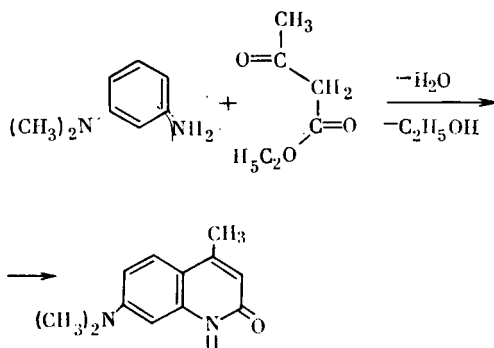


Схема 4.

<sup>1</sup> Нумерация кумаринов везде дана согласно каталогу «Истмен-Кодак».

## Спектральные характеристики полученных кумаринов и карбостирила

Соединение	Электронный спектр (lg ε) при λ <sub>макс</sub> , нм [растворитель]	Люминесценция (квантовый выход) при λ <sub>макс</sub> , нм [растворитель]
Кумарин-102	218 (4,47); 250 (3,97); 288 (3,49); 315пл (3,30); 325пл (3,32); 394 (4,31) [этиловый спирт]	511 (0,36) [этиловый спирт], λ <sub>возб</sub> 370 нм, щель 0,3
Кумарин-2	239 (4,22); 304пл (3,38); 368 (4,34) [этиловый спирт]	444 (0,72) [этиловый спирт] λ <sub>возб</sub> 370 нм, щель 0,2
Карбостирил-165	230 (4,50); 282 (3,70); 302 (3,81); 344 (4,30); 358 (4,34) [диоксан]; 230 (4,58); 282 (3,72); 302 (3,78); 347 пл (4,31); 358 (4,34) [ацетонитрил]; 227 (4,57); 279 (3,89); 298 (3,80); 352пл (4,33); 361 (4,37) [изопропиловый спирт]	387 пл, 391 (0,40) [диоксан]; 413 (0,61) [ацетонитрил] 416пл, 424, 434пл (0,37) [изопропиловый спирт] λ <sub>возб</sub> 360 нм, щель 0,3
Кумарин-151	236 (4,00); 277 (3,25); 365 (4,29) [диоксан]; 240 (4,03); 278пл (3,36); 383 (4,29) [этиловый спирт]	450 (0,75) [диоксан] 430, 452 (0,21) [этиловый спирт] 432, 450 (0,27) [гексан]
Кумарин-153	220 (4,65); 252 (4,01); 267пл (3,95); 245 (3,55); 391 (4,52); 412 (4,42) [гексан]	λ <sub>возб</sub> 370 нм, щель 0,3
Кумарин-35	220 (4,60); 254 (3,98); 267пл (3,99); 296пл (3,66); 406 (4,40) [диоксан]; 219 (4,52); 269 (3,97); 298пл (3,54); 425 (4,35) [этиловый спирт]	492 (0,74) [диоксан] 432, 450 (0,84) [этиловый спирт] λ <sub>возб</sub> 370 нм, щель 0,3
	259 (4,10); 290 (3,29); 309 (3,21); 321 (3,19); 409 (4,19) [этиловый спирт]; 247пл (4,03); 254 (4,05); 296 (3,16); 310пл (3,21); 322 (3,31); 378 (4,35); 398 (4,30) [циклогексан]	514 (0,04) [этиловый спирт]; 415пл, 435, 455пл (0,60) [циклогексан] λ <sub>возб</sub> 390 нм, щель 0,4
	257 (4,04); 290 (3,15); 313пл (3,18); 325пл (3,24); 393 (4,26) [диоксан]	485 (0,57) [диоксан] λ <sub>возб</sub> 370 нм, щель 0,2

Т а б л и ц а 2

## Генерационные характеристики кумаринов и карбостирила

Соединение	E* <sub>ген</sub> относит., мДж	
	в этаноле	в диоксане
Кумарин-102	55 (88)**	0
Кумарин-2	16 (34)	—
Кумарин-151	0	8
Кумарин-153	35 (56)	25
Кумарин-35	12	—
Карбостирил-165	16	—

\* Во всех случаях концентрация красителя  $10^{-3}$  моль/л, в случае карбостирила  $165 - 2 \times 10^{-4}$  моль/л.

\*\* В скобках приведены E<sub>ген</sub> для образцов красителей, изготовленных фирмой «Истмен-Кодак».

Один из них, карбостирил-165, мы получили в результате одностадийного процесса по схеме 4.

Ранее [5] был описан двухстадийный синтез карбостирила-165 с выделением промежуточного анилида. Физико-химические характеристики кумаринов приведены в экспериментальной части, электронные спектры и спектры люминесценции — в табл. 1, генерационные характеристики — в табл. 2.

## Экспериментальная часть

ИК-спектры регистрировались на спектрофотометре UR-20, УФ-спектры и спектры люминесценции — на спектрофотометре Hitachi EPS-3T, последние с помощью флуоресцентной приставки G-3. Относительные квантовые выходы флуоресценции определяли по 2-аминопиридину или сульфату хинина по методике [1]. Спектры ПМР были сняты на приборе ИМ-4Н-100, внутренний стандарт ТМС. Генерационные характеристики определяли на экспериментальном макете лазера. Лампа-кювета ИНК 18/150; режим работы — одиночные импульсы; энергия накачки E<sub>нак</sub> = 80 Дж; длительность вспышки τ = 1 мкс; резонатор l = 22 см состоит из призмы с R = 100 % и выходного зеркала, в качестве которого использована подложка из стекла ПМ с коэффициентом отражения 8 %.

8-Оксилюлолидин (2, 3, 6, 7-тетрагидро-1Н, 5Н-бензо[іj]-хинолизин-5-ол). В трехгорлую колбу с мешалкой объемом 3 л, мощным обратным холодильником и термометром помещают 147,6 г (1,2 М) мета-анизида и 1167 мл (12 М) 1,3-хлорбромпропана. При нагревании на масляной бане смесь энергично кипятят с размешиванием в течение 30 ч. Поскольку в начале нагревания происходит экзотермическая реакция средней силы, приходится его временно прекратить. Через полчаса после начала кипения выделяются галогенводороды, а через 10 ч реакционная смесь расслаивается. После охлаждения смеси до 80° к ней добавляли 250 мл кон-

центрированной HCl и 100 мл воды и тщательно перемешивали в течение получаса. В делительной воронке отделяют верхний слой солянокислого оксиоллолидина, а хлорбромпропан еще раз экстрагируют 100 мл 25 %-ной HCl. Объединенные солянокислые растворы нейтрализуют аммиаком и сливают солевой раствор с густого масла оксиоллолидина. Его обрабатывают раствором 50 г едкого натра в 400 мл воды, тщательно встряхивают в делительной воронке и затем экстрагируют 200 мл бензола. Для обработки щелочного раствора оксиоллолидина используют избыток концентрированного раствора хлористого аммония, в смесь добавляют 500 мл бензола и полчаса кипятят. Еще не остывший раствор помещают в делительную воронку и отделяют бензольный слой. Бензол отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме масляного насоса в колбе с саблевидным отростком, заполненной стеклянной ватой. Полученный 8-оксиоллолидин достаточно чист для синтеза аминокумаринов. Выход 79,6 г (35 %), т. пл. 132—132,5° из смеси бензол-петролейный эфир (1 : 1).

Найдено, %: C 76,19, H 7,83, N 7,08. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO. Вычислено, %: C 76,26, H 8,00, N 7,40. M (масс-спектрометрически) 189. R<sub>f</sub>=0,56 силуфол, бензол—эфир (3 : 1), проявление иодом. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>)<sup>2</sup>. Н<sup>2</sup> и Н<sup>6</sup> 1,8—2,1 м. д. (мультиплет), Н<sup>1</sup> и Н<sup>7</sup> 2,5—2,7 м. д. (мультиплет), Н<sup>3</sup> и Н<sup>5</sup> 2,9—3,2 м. д. (мультиплет), ОН—4,97 м. д. (широкий синглет), Н<sup>9</sup> и Н<sup>10</sup> 6,00 (дублет), 6,61 (дублет), I=9 Гц.

Этиловый эфир трифторуксусной кислоты получен по методике [2] с выходом 74 %, т. кип. 62—63° при 745 мм рт. ст., n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3069.

Этиловый эфир 4, 4, 4-трифтор-ацетоуксусной кислоты получен по методике [3] с выходом 52 %, т. кип. 128—130° при 748 мм рт. ст., n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3761.

#### Общая методика получения 7-аминокумаринов

В литровую четырехгорлую колбу, помещенную в масляную баню и снабженную мощной мешалкой, капельной воронкой с хлоркальциевой трубкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром, помещали 300 мл сухого хлорбензола, 0,3 моля соответствующего метаминифенола<sup>3</sup> и 0,3 моля свежеперегнанного ацетоуксусного эфира или его трифторзамещенного. Затем при перемешивании к смеси за 1 ч прикапывали раствор 2,5 мл TiCl<sub>4</sub> в 100 мл сухого хлорбензола. После окончания прикапывания смесь нагревали до кипения с обратным холодильником в течение 3 ч, при этом температура бани была 150°, а температура реакционной смеси ~115°. После этого обратный холодильник заменяли прибором Дина—Старка и продолжали нагревание, контролируя количество отделяющейся смеси воды и спирта.

<sup>2</sup> Нумерация атомов дана в общей части.

<sup>3</sup> Очистку технических метаминифенолов лучше проводить перегонкой их в вакууме из колбы, заполненной стеклянной ватой, с саблевидным отростком.

Приблизительно через час выделялось теоретическое их количество и температура реакционной смеси повышалась до ~135° (при температуре бани 160°). Затем аппарат Дина—Старка снова заменяли обратным холодильником и нагревали реакционную смесь до кипения в течение 4 ч. После ее охлаждения до 70° к ней добавляли 100 мл метанола при размешивании и затем упаривали на роторном испарителе досуха. Дальнейшая обработка твердой реакционной массы зависела от свойств образовавшихся аминокумаринов.

Кумарин-2 (4, 6-диметил-7-этиламнокумарин). Реакционную массу дважды перекристаллизовывали из метанола с добавлением 2 г активированного угля и один раз из бензола с добавкой 3 г нейтральной Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Выход 38 %, т. пл. 164°.

Найдено, %: C 71,88, H 6,85. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 71,95, H 6,97. M (масс-спектрометрически) 217. R<sub>f</sub>=0,50 силуфол, бензол—эфир (1 : 1), проявление в УФ-свете. ИК-спектр (таблетка KBr) νC=O 1720 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>): C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: CH<sub>3</sub> 1,27 м. д. (триплет), CH<sub>2</sub> 3,16 м. д. (квадруплет), I=6,5 Гц, 4—CH<sub>3</sub> 2,26 м. д. (дублет), Н<sup>3</sup> 5,89 м. д. (квадруплет), I=1 Гц, Н<sup>8</sup> 6,37 м. д. (синглет), Н<sup>5</sup> 7,13 м. д. (синглет).

Кумарин-102 (2, 3, 6, 7-тетрагидро-9-метил-1H, 5H, 11H-[1]-бензопирано[6, 7, 8-ij]-хинолин-11-он). Реакционную массу очищали, как описано выше, только третью перекристаллизацию вели из смеси бензол—петролейный эфир (2 : 1). Выход 29 %, т. пл. 149°.

Найдено %: C 75,79, H 6,60. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Вычислено, %: C 75,36, H 6,72. M (масс-спектрометрически) 255. R<sub>f</sub>=0,37 силуфол, бензол—эфир (3 : 1), проявление в УФ-свете. ИК-спектр (таблетка KBr) νC=O 1718 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР<sup>4</sup> (CDCl<sub>3</sub>): Н<sup>2</sup> и Н<sup>6</sup> 1,95 м. д. (квинтет), I=6 Гц. Н<sup>1</sup> и Н<sup>7</sup> 2,76 и 2,84 м. д. (триплеты), I=6 Гц. Н<sup>4</sup> и Н<sup>5</sup> 3,21 и 3,23 м. д. (триплеты), I=6 Гц. CH<sub>3</sub>—2,27 м. д. (синглет), Н<sup>10</sup> и Н<sup>8</sup> 5,82 и 6,91 м. д. (уширенные синглеты).

Кумарин-35 (4-трифторметил-7-диэтиламинокумарин). Реакционную массу кристаллизовали из метанола, кумарин получен в виде двух кристаллических модификаций: желтой волокнистой и красно-оранжевых грубых сростков; т. пл. обеих модификаций 87—88°, депрессии т. пл. не дают. Все физико-химические характеристики обеих модификаций, приведенные ниже, идентичны, идентичны также генерационные характеристики. При дальнейшей перекристаллизации из гексана можно получить ту или иную модификацию, что связано с используемой затравкой. После трехкратной перекристаллизации из гексана выход желтой модификации составил 46 %. Т. пл. 90°. M (масс-спектрометрически) 285. R<sub>f</sub>=0,63 силуфол, бензол—эфир (3 : 1), проявление в УФ-свете, ИК-спектр (таблетка KBr) νC=O 1730 см<sup>-1</sup>. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: CH<sub>3</sub> 1,16 м. д. (триплет), CH<sub>2</sub> 3,35 м. д. (квадруплет), I=7 Гц, Н<sup>3</sup>

<sup>4</sup> Нумерация атомов дана в общей части.

6,22 м. д. (синглет), Н<sup>8</sup> 6,42 м. д. (дублет), Н<sup>6</sup> 6,53 м. д. (дублет дублетов), Н<sup>5</sup> 7,34 м. д. (дублет квадруплетов)

$I_{5,6} = 9$  Гц,  $I_{6,8} = 2,5$  Гц,  $I_{H^8F} = 2$  Гц.

Кумарин-151 (7-амино-4-трифторметилкумарин). На 0,3 моля трифторацетоуксусного эфира в реакцию бралось 0,4 моля мета-аминофенола. Реакционная масса перекристаллизовывалась дважды из изопропилового спирта с добавкой 3 г активированного угля при первой и 3 г нейтральной окиси алюминия при второй перекристаллизациях. Выход 31%, т. пл. 222,5—223°.  $R_f = 0,42$  силуфол, бензол—эфир (3:2), проявление в УФ-свете, ИК-спектр (таблетка КВч)  $\nu_{C=O}$  1723  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{N-H}$  3270, 3380, 3470  $cm^{-1}$ ,

М (масс-спектрометрически) 229.

Кумарин-153 (2,3,6,7-тетрагидро-9-трифторметил-1Н, 5Н, 11Н-[1]бензопирано[6,7,8-ij]-хинолизин-11-он). Реакционную массу очищали, как и в синтезе кумарина 151. Выход 65%, т. пл. 165,3—165,8°.  $R_f = 0,67$  бензол—эфир (4:1), ИК-спектр (таблетки КВч)  $\nu_{C=O}$  1740  $cm^{-1}$ , М (масс-спектрометрически) 309. Найдено, %: С 62,03, Н 4,51, С<sub>16</sub>Н<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>F<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 62,14, Н 4,56.

Карбостирил-165 (7-диметил-амино-4-метилкарбостирил).

Поллитровую колбу, снабженную мощной мешалкой, 2 капельными воронками и обратным холодильником, помещали в подогретую до 160° масляную баню и сразу в нее вливали два подогретых до ~130° раствора: 1-й—23,8 г (0,175 моля) свежеперегнанного мета-диметиламиноанилина (т. кип. 126° при 5 мм рт. ст.) в 15 мл диглима и 2 мл воды, 2-й—22,8 г (0,175 м) свежеперегнанного ацетоуксусного эфира в 15 мл диглима и в 2 мл воды. После этого колбу нагревали до 160°, пропуская медленный ток азота над поверхностью в течение 20 ч. После охлаждения в колбу добавили 200 мл воды и кипятили 1 ч, раствор охлаждали и декантировали воду. Остаток кипятили с 70 мл метанола 1 ч, охлаждали до 0° и фильтровали. Сырой карбостирил трижды перекристаллизовывали из метанола, добавляя при первой перекристаллизации 1 г активированного угля, а при второй—2 г нейтральной Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Получено 13,3 г (38%) чистого карбостирила, т. пл. 272,6—273,2°,  $R_f = 0,50$  силуфол, хлороформ—ацетон (2:1), проявление в УФ-свете. Найдено, %: С 70,88, Н 7,05, С<sub>12</sub>Н<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 71,26, Н 6,98. М (масс-спектрометрически) 202. ИК-спектр (таблетка КВч)  $\nu_{C=O}$  амид I 1650  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=C}$  1620  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=O}$  амид II 1550  $cm^{-1}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. — 2. Bergman E. — J. Org. Chem., 23, 476 (1958). — 3. Burdon J., Mc Londhien V. C. R. — Tetr., 20, 2164 (1964). — 4. Patsch M., Andree F. — Пат. ФРГ, 2. 659.698: С. А.,

89. Р 112430j (1978). — 5. Reynolds G. A. — Пат. США, 3932415, С. А., 84, Р. 123409q (1976). — 6. Späthe H. — Пат. ФРГ, 958647, С. А., 53, Р 18065 e. g. (1959).

Статья поступила 9 декабря 1983 г.

## SUMMARY

Synthesis is described of a row of 7-aminocoumarins that are good optical media for lasers on organic compounds. Their electronic spectres, luminescence spectres and generation characteristics are given.