

N 取代 -1, 8-萘二甲酰亚胺类荧光物的合成^{*}

汪 波 梁智博 刘正阳 许遵乐

(中山大学应用化学系, 广州 510275)

摘 要 选用 $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂, 从 1, 8-萘二甲酸酐出发分别合成了 3 取代及 4 取代两个系列 18 个 N 取代 -1, 8-萘二甲酰亚胺类荧光物, 讨论了它们的结构与荧光光谱特征的关系.

关键词 酰亚胺化反应, 1, 8-萘二甲酰亚胺, $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 荧光物质

分类号 O 621.3

N 取代 -1, 8-萘二甲酰亚胺类化合物 (A) 具有大 π 共轭体系, 当在其萘环的适当位置引入给电子基团后, 根据经验规律^[1], 有些具有良好的荧光光谱特征. 文献报道的以 4 位取代的 N 取代 -1, 8-萘二甲酰亚胺居多, 有关 3 位取代的物则少见报道. 因此, 本工作设计并合成了一系列在 3 位和 4 位带有不同取代基的 A, 并研究了它们的光谱特征与结构之间的关系.

1 结果与讨论

1.1 N 取代 -1, 8-萘二甲酰亚胺类化合物的合成

从 1, 8-萘二甲酸酐 (1) 依照文献方法合成了 3 羟基 -1, 8-萘二甲酸酐 (2)^[2] 和 4 氯代 -1, 8-萘二甲酸酐 (3). 由 2 或 3 出发经酰亚胺化、醚合成及乙酰化反应分别合成了 3 取代和 4 取

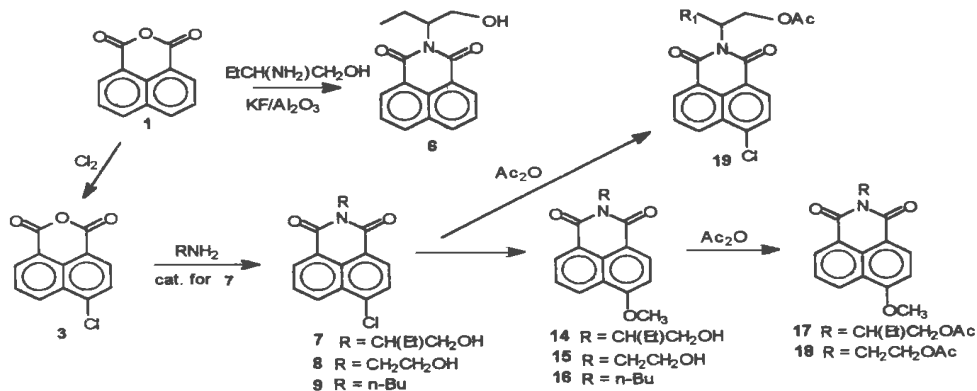


图 1 4 取代 -1, 8-萘二甲酰亚胺化合物的合成路线

Fig. 1 The synthesis route of 4-substituted-1,8-naphthalimides

* 国家自然科学基金 (29472085) 和中山大学科研基金资助项目

收稿日期: 1996-07-05 汪波, 女, 32 岁 讲师

代两个系列共 18个 A(图 1 图 2和表 1).在化合物 6和 7的合成中,曾经使用与合成化合物 8相同的方法,即在乙醇溶液中,少量醋酸催化下 2氨基 -1-丁醇与 3回流反应,结果只得到

表 1 产物数据
Tab. 1 The data of the products

产 物	Y/%	$\theta_{mp}/^{\circ}\text{C}$	$[\alpha]_D^{25}$ c= 1, CHCl ₃	¹ H NMR δ /ppm	IR ν /cm ⁻¹ (KBr)	MS <i>m/z</i>
4	74	239~ 240		DM SO- <i>d</i> ₆ 4. 01(s, 3H), 7. 79, 8. 50(m, 5H)		FB 229(M+ 1)
5	70	239~ 240		CDCl ₃ 5. 31(s, 2H), 7. 35, 8. 50(m, 10 H)		FB 305(M+ 1)
(±)-6	77	148~ 149		CDCl ₃ 0. 95(t, 3H, <i>J</i> = 7. 3 Hz), 2. 11(m, 2H), 3. 39(m, 1H), 4. 15(m, 2H), 5. 31(m, 1H), 7. 74	3 514 (s), 1 693 (vs), 1 658 (vs), 1 623 (m), 1 588(s), 1 046(m), 778 (s)	269(M+ , 7), 198(100)
(+)-6	73	146	+ 22. 02	(1, 2H, <i>J</i> ₁ = 7. 3 Hz, <i>J</i> ₂ = 8. 1 Hz), 8. 21(m, 2H, <i>J</i> ₁ = 8. 1 Hz, <i>J</i> ₂ = 1. 2 Hz), 8. 58(m, 2H, <i>J</i> ₁ = 7. 3 Hz, <i>J</i> ₂ = 1. 2 Hz)		
(-)-6	72	146	- 23. 98			
(+)-7	72	156	+ 21. 34	CDCl ₃ 0. 96(t, 3H, <i>J</i> = 7. 3 Hz), 2. 05(m, 2H), 3. 12(m, 1H), 4. 13(m, 2H), 5. 26(m, 1H), 7. 80	3 528 (s), 3 071 (w), 1 693 (vs), 1 658 (vs), 1 616 (m), 1 591 (s), 1 046(m), 779(s)	FB 304(M+ 1) 233(100)
(-)-7	72	156	- 24. 08	(t, 1H, <i>J</i> ₁ = 6. 6 Hz, <i>J</i> ₂ = 7. 6 Hz), 7. 84(d, 1H, <i>J</i> = 7. 8 Hz), 8. 47(d, 1H, <i>J</i> = 7. 8 Hz), 8. 61(m, 2H)		
8	73	195~ 196		DM SD- <i>d</i> ₆ 3. 50, 3. 63(t, 2H), 4. 00, 4. 17(2t, 2H), 7. 85, 8. 45(m, 5H)		275(M+)
9	75	189~ 190				
10	81	234~ 235		DM SO- <i>d</i> ₆ 3. 70(t, 2H), 4. 20(t, 2H), 7. 45, 8. 17(m, 5H)		FB 258(M+ 1)
11	74	180~ 181		DM SO- <i>d</i> ₆ 0. 39(t, 3H), 1. 20~ 1. 70(m, 4H), 3. 97(t, 2H), 7. 40~ 8. 10(m, 5H), 10. 20(s, 1H)		FB 270(M+ 1)
12	78	214~ 215		CDCl ₃ 3. 87(t, 2H), 3. 93(s, 3H), 4. 37(t, 2H), 7. 37~ 8. 33(m, 5H)		271(M+)
13	76	110~ 111		CDCl ₃ 3. 83(t, 2H), 4. 34(t, 2H), 5. 13(s, 2H), 7. 23~ 8. 30(m, 10H)		FB 348(M+ 1)
(-)-14	96	152	12. 55	CDCl ₃ 0. 95(t, 3H, <i>J</i> = 7. 3 Hz), 1. 89~ 2. 14(m, 2H), 3. 6~ 3. 7(m, 1H), 4. 11(s, 3H), 4. 00, 4. 15(m, 2H), 5. 18~ 5. 43(m, 1H), 6. 95, 8. 59(m, 5H)	3 451(br, m), 3 071(w), 1 686(vs), 1 651 (vs), 1 588(m), 1 518(s)	299(M+)
15	84	185~ 186		DM SO- <i>d</i> ₆ 3. 61(t, 2H), 4. 10(s, 3H), 4. 12(t, 2H), 7. 22~ 8. 46(m, 5H)		271(M+)
16	70	114~ 115		DM SO- <i>d</i> ₆ 0. 95(t, 3H), 1. 20~ 1. 77(m, 4H), 2. 93(t, 3H), 3. 00(s, 3H), 7. 00~ 8. 13(m, 5H)		
(-)-17	91. 5	95	14. 78	CDCl ₃ 0. 94(t, 3H, <i>J</i> = 7. 6 Hz), 1. 96(s, 3H), 1. 90, 2. 00(m, 1H), 2. 17~ 2. 27(m, 1H), 4. 13(s, 3H), 4. 54~ 4. 77(m, 2H), 5. 31~ 5. 40(m, 1H), 7. 06(d, 1H, <i>J</i> = 8. 6 Hz), 7. 71(dd, 1H), 8. 54, 8. 60 (m, 3H)	3 078 (w), 3 008 (w), 1 743 (vs), 1 693 (vs), 1 595 (s), 1 089 (m), 1 032(m), 779(m)	341(M+ 1)
18	84	162~ 163		CDCl ₃ 2. 02(s, 3H), 4. 13(s, 3H), 4. 45(s, 4H), 7. 03(d, 1H), 7. 6(t, 1H), 8. 50~ 8. 62(m, 3H)		313(M+)
19	81	136~ 137		DM SO- <i>d</i> ₆ 1. 95(s, 3H), 4. 16(s, 4H), 7. 59~ 8. 38(m, 5H)		317(M+)
20	89	102~ 103		DM SO- <i>d</i> ₆ 1. 90(s, 3H), 2. 34(s, 3H), 4. 23(s, 4H), 7. 57~ 8. 37(m, 5H)		FB 258(M+ 1)
21	85	96~ 97		CDCl ₃ 0. 98(t, 3H), 1. 32~ 1. 71(m, 3H), 4. 18(t, 2H), 7. 66~ 8. 60(m, 5H)		FB 312(M+ 1)
22	82	139~ 140		DM SO- <i>d</i> ₆ 1. 90(s, 3H), 2. 34(s, 3H), 4. 23(s, 4H), 7. 57~ 8. 37(m, 5H)		FB 342(M+ 1)
23	80	104~ 105		DM SO- <i>d</i> ₆ 1. 88(s, 3H), 4. 22(s, 4H), 5. 23(s, 2H), 7. 16~ 8. 20(m, 5H)		FB 390(M+ 1)

36% 的预期产物, TLC 跟踪显示有大量未反应完的原料 3. 经过实验, 改用了新型碱性催化剂 $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 结果反应时间缩短, 原料转化完全, 产率大大提高, 此方法未见文献报导, 可望用于类似的 A 的合成.

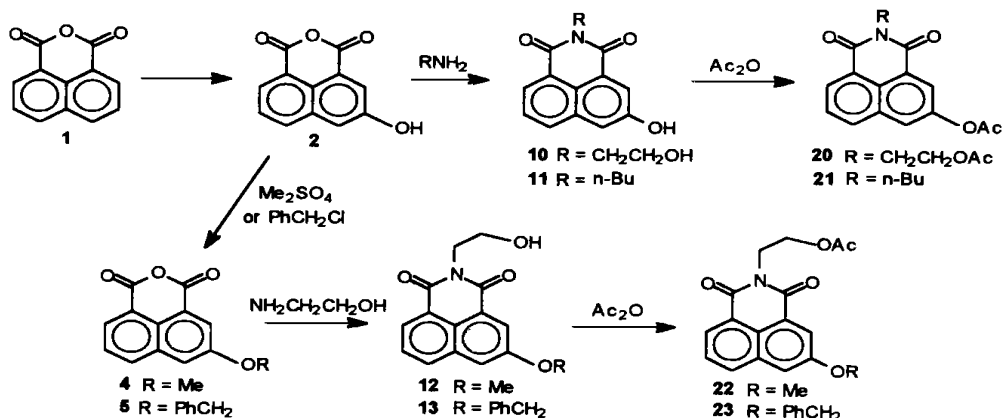
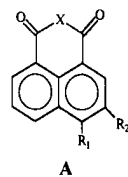


图 2 3-取代-1,8-萘二甲酰亚胺化合物的合成路线

Fig. 2 The synthesis route of 3-substituted-1,8-naphthalimides

1.2 N 取代-1,8-萘二甲酰亚胺化合物 (A) 的光谱特征

对比所合成的 3 位和 4 位取代的 1,8-萘二甲酰亚胺化合物的紫外吸收光谱及荧光发射光谱 (表 2), 发现萘环上的取代基种类及其位置是影响这类化合物光谱特征的主要因素, 当萘环上的取代基种类及其位置相同时, 酰亚胺 N 上的取代基的改变对紫外吸收波长 ($\text{UV } \lambda$) 及荧光发射波长 ($\text{FLU } \lambda$) 的影响均较小, $\Delta\lambda$ 分别为 1~12 nm 和 0~6.5 nm.



① 当取代基均为烷氧基时, 4 位取代化合物的 $\text{UV } \lambda$ 为 353~365 nm, $\text{FLU } \lambda$ 为 440~446.5 nm; 而 3 位取代化合物的相应值为 376~377.5 nm 和 415 nm. 即 4 位烷氧基取代 1,8-萘二甲酰亚胺的特征紫外和荧光峰比相应 3 位异构体紫移 12~22 nm 和红移 30~36 nm. 这是由于 4 位的烷氧基可以与酰胺羰基形成共轭而引起的. ② 同为 4 位取代, 烷氧基取代化合物的 UV 和 FLU 长比相应氯化物红移约 12 nm 和 47 nm. ③ 3 羟基取代化合物的特征紫外吸收和荧光光谱均发生了异常的红移现象, 这是由于其分子发生了类似 2-萘胺的分子内极化形为所引起的.

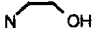
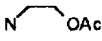
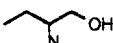
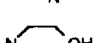
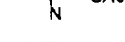
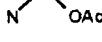
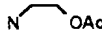
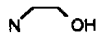
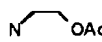
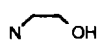
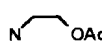
Peter 等^[4,5]曾报道了一类结构较复杂的取代 1,8-萘二甲酰亚胺化合物可用于合成纤维的染料. 本实验合成的化合物结构简单, 但多个化合物具有较理想的荧光发射波长, 它们的应用有待进一步研究.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪器 Nicolet 170 SX FT 红外光谱仪; JEOL FX 90 Q 核磁共振仪, TMS 为内标; VG ZAB- HS 质谱仪; PE 241 自动旋光仪; SHIMADZU UV-240 紫外光谱仪; HITACHI 850 荧光光谱仪; PE 240 C 元素分析仪.

表 2 N-取代-1,8-萘二甲酰亚胺(A)的结构与波谱特征比较
Tab. 2 Comparison of the UV and FLU data of N-1,8-naphthenamide(A)

化合物	R ₁	R ₂	X	UV λ _{max} (ε)	FLU λ _{em} /nm
7	Cl	H		236.1(2.5×10 ⁴), 332.5(5.9×10 ⁴)	393
8	Cl	H		340,352(2.3×10 ⁴)	393
19	Cl	H		340,352(4.0×10 ⁴)	393
14	OCH ₃	H		241.7(2.38×10 ⁴), 363.7(1.09×10 ⁴)	446
15	OCH ₃	H		364(9.4×10 ³)	442
16	OCH ₃	H		365(1.86×10 ⁴)	443
17	OCH ₃	H		240.9(2.24×10 ⁴), 364.7(1.08×10 ⁴)	446.5
18	OCH ₃	H		340,353(5.7×10 ³)	440
12	H	OCH ₃		333,376(1.1×10 ⁴)	415
22	H	OCH ₃		333,377.5(3.2×10 ³)	415
13	H	OBz		334,376(1.3×10 ⁴)	415
23	H	OBz		334,377.5(8.0×10 ³)	415
10	H	OH		336,380,383(3.3×10 ³)	432
11	H	OH		336,384(1.1×10 ⁴)	435
20	H	OAc		330(7.4×10 ³)	386
21	H	OAc		331.7	382

2.1.2 试剂 一般试剂为化学纯和分析纯级。(−)-2-氨基-1-丁醇(95%)及(+)-2-氨基-1-丁醇(89%)由广州明星制药厂提供。KF/Al₂O₃参照文献方法^[6]制备:每g催化剂含5.75 mmol KF。2参照文献方法^[2]制备:θ_{mp} 279~280℃(文献值 277~279℃)。3参照文献方法^[3]制备:θ_{mp} 207~208℃(文献值 210~211℃^[3])。TLC为美国MERCK公司的GF₂₅₄硅胶板。

2.2 实验

2.2.1 4的制备 2.0 g(9.3 mmol) 2,溶于6 mL 50% NaOH溶液中,加入1 mL三乙基苄基氯化铵,搅拌均匀,再于30 min内滴加完5 mL(CH₃)₂SO₄,加热并剧烈搅拌4,用盐酸酸化呈强酸性,乙酸乙酯萃取(10 mL×3),合并萃取液,分别用10% NaHCO₃溶液,水洗3次。浓缩,冷却,过滤,干燥得1.5 g产品。

2.2.2 5的制备 1.5 g 2,5 mL 50% NaOH溶液,5 mL乙酸乙酯和2 mL三乙基苄基氯化铵混合均匀后,再滴加入4 mL苄氯,连续搅拌6 h,滴加2 mol/L盐酸至溶液呈酸性,微热,分出有机层,用10% NaOH溶液,水洗3次后浓缩,得灰白色针状结晶1.4 g。

2.2.3 6和7的制备 1(20 mmol)溶解于30 mL正丙醇中,在加热和搅拌下于10 min内滴加完2-氨基-1-丁醇(31 mmol),再加入KF/Al₂O₃(6 g,34.5 mmol),回流反应2 h。冷却至室温后,滤去催化剂,滤液中加水析出沉淀,过滤,少量乙醇洗涤沉淀,粗产品用乙醇重结

晶.

($\pm$) -6 $C_{16}H_{15}NO_3$, w %: C 71.39(71.36), H 5.62(5.61), N 5.18(5.20).

(+) -7 $C_{16}H_{14}ClNO_3$, w %: C 63.28(63.27), H 4.67(4.65), N 4.39(4.61).

2.2.4 8~13 的制备 50 mL 锥形瓶中加入 5 mmol 适当的 1 和 10 mL 的乙醇(7, 8)或者 10 mL 的乙酸乙酯(9~12), 加热回流, 再加入 7.5 mmol 适当的胺, 回流搅拌反应 1~4 h, 冷却后过滤, 粗产品重结晶纯化.

2.2.5 14~16 的合成 3 mmol (-)-7, 8, 9 和 10 mmol 甲醇钠的 10 mL 甲醇溶液回流反应, TLC 跟踪, 2~6 h 反应结束. 向反应混合物中加水至不再产生沉淀, 过滤, 所得粗产物重结晶纯化.

14 $C_{17}H_{17}NO_4$, w %: C 68.03(68.22), H 5.74(5.72), N 4.78(4.68).

2.2.6 17~23 的合成 1.5 mmol 化合物 8, 10~16 溶解在 3 mL 乙酸酐中, 加入 3 滴吡啶, 90~100°C 反应 0.5~1.5 h (TLC 跟踪). 冷却后加水, 混合物用氯仿萃取(3 mL $\times$ 3), 萃取液用 5% $NaHCO_3$ 和水洗涤, 除去氯仿. 粗产物用重结晶方法纯化.

(-) -17 $C_{19}H_{19}NO_5$, w %: C 66.86(66.85), H 5.69(5.61), N 4.12(4.10).

参 考 文 献

- 1 赵章楣, 尹瑞. 洗涤用荧光增白剂. 日用化学工业, 1981(2): 47; (3): 50 (5): 50 (6): 39
- 2 Brown R F C, Conlston K J, Eastwood F W, et al. Detection of the 1,2-didehydronaphthalene to 1H-indenylidenecarbene rearrangement by intramolecular trapping in a flash vacuum pyrolytic reaction. Aust J Chem, 1987, 40 107
- 3 Petreko G P, Tellnyuk E N. Some halo acenaphthlene derivatives. Zh Org Khim, 1967, 3(1): 180
- 4 Peters A T, Behesti Y S S. Benzo [k, l] xanthene-3, 4-dicarboximides and benzimidax-anthenoisolinones-yellow and orange dyes for synthetic-polemer fibres. J Soc Dyers and Colourists, 1989, 105(1): 29
- 5 Peters A T, Dekhordi M M S. 4-Hydroxy-3-arylamino-1,8-naphthalimides and 3-(and 4)-hydroxy-2-(and 5)-arylamino-7H-benzimidazo-(2, 1-a) benz(d, e)isoquinolin-7-ones. Red dyes for synthetic-polymer fibres. J Soc Dyers and Colourists, 1990, 106(9): 275
- 6 王磊, 孙兴华. $KF-Al_2O_3$ 催化咪唑的 N 烷基化反应. 化学通报, 1993(10): 38

Synthesis of N-Substituted-1, 8-Naphthalimides

Wang Bo^{*} Liang Zhibo Liu Zhengyang Xu Zunle

Abstract The fluorescent compounds, two series of N-substituted-1, 8-naphthalimides, were synthesized from 1, 8-Naphthalic anhydride using alkaline catalyst KF/Al_2O_3 . The relationship of their structures and the UV and fluorescent properties were discussed.

Keywords N-substituted-1, 8-naphthalimide, 1, 8-naphthalic anhydride, KF/Al_2O_3 , amidation reaction, fluorescent compounds

^{*} Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275