

Instytut Chemii UMCS  
Zakład Chemii i Technologii Organicznej

Jerzy PYTLARZ, Danuta ŻARCZYŃSKA,  
Maria MIROŚLAW

**Synteza i własności niektórych izomerycznych niesymetrycznie dwupodstawionych pochodnych 7-H-benzimidazo-(2,1a)-benz-(de)-izochinolinonu-7**

Синтез и свойства несимметрических двузамещенных производных  
1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола

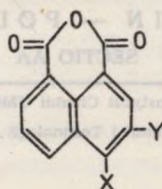
Synthesis and Properties of Some Isometric Unsymmetrically Disubstituted Derivatives of  
7-H-Benzoimidazo-(2,1a)-Benz-(de)-Izoquinolin-7 Ones

Według danych literaturowych [1, 2], w toku kondensacji jednopodstawionych nitrowych pochodnych bezwodnika kwasu naftalowego z 1, 2-dwuaminobenzenem lub monopodstawionych nitrowych pochodnych 1,2-dwuaminobenzenu z kwasem naftalowym nie udało się dotychczas, wyodrębnić z mieszaniny poreakcyjnej dwóch izomerycznych pochodnych 7-H-benzimidazo-(2,1a)-benz-(de)-izochinolinonu-7.

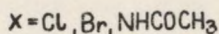
Arient i współprac. [2, 3] tłumaczą te niepowodzenia specyficznym oddziaływaniem grupy nitrowej na przebieg reakcji kondensacji i strukturę powstających produktów reakcji.

W przedstawionej pracy kondensowano 1,2-dwuaminobenzen z niektórymi niesymetrycznie dwupodstawionymi pochodnymi bezwodnika kwasu naftalowego z podstawnikami ulokowanymi w pierścieniu naftalowym w położeniach 3, 4 (wzór 1).

Kondensując 1:1 pochodne bezwodnika kwasu 1,8-naftalenodwukarboksylowego z o-fenylenodwuaminą oczekiwano, że obecność w

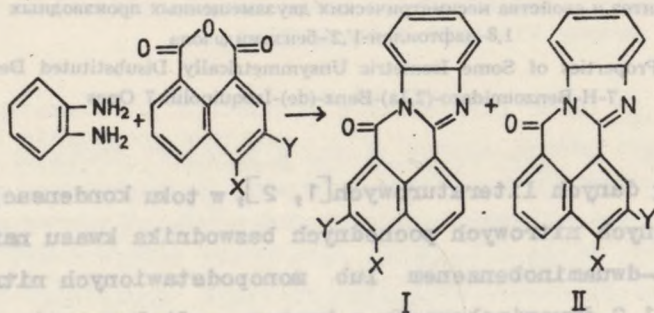


(1)

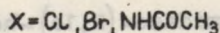


pierścieniu naftalenowym bezwodnika kwasu 3-nitronaftalowego w pozycji 4 podstawników o charakterze elektronodawczym będzie miała wpływ na dwukierunkowy przebieg reakcji.

Zgodnie z przewidywaniami w każdym przypadku wydzielono z mieszaniny poreakcyjnej dwa izomery położeniowe odpowiednich pochodnych 7-H-benzimidazo-(2,1a)-benz-(de)-izochinolinonu-7 (I i II wzór 2).



(2)



Należy wyjaśnić, że struktura otrzymanych izomerycznych pochodnych 7-H-benzimidazo-(2,1a)-benz-(de)-izochinolinonu-7 nie została w przedstawionej pracy ustalona.

Otrzymano dwa szeregi barwnych izomerycznych niesymetrycznie dwupodstawionych pochodnych 7-H-benzimidazo-(2,1a)-benz-(de)-izochinolinonu-7 i zbadano ich właściwości.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

I. 2(5)-Nitro-3(4)-chloro-7-H-benzimidazo-(2,1a)-benz-(de)-  
izochinolinon-7

## Izomer a)

Do ogrzanej do wrzenia pod chłodnicą zwrotną zawiesiny 3 g (0,0086 mola) bezwodnika kwasu 3-nitro-4-chloronaftalowego [4] w 75 ccm lod. kwasu octowego wprowadzono 1,5 g (0,014 mola) o-fenylodwuaminy. Zawartość kolby utrzymywano w stanie wrzenia jeszcze przez 3 godz., po czym powstały produkt reakcji odsączono. Następnie odsączony surowy produkt (1,2 g) krystalizowano dwukrotnie z bezwodnika kwasu octowego (100 ccm). Otrzymano 0,6 g związku w postaci drobnych, dobrze wykształconych, zielono żółtych blaszek o t.t. 272-273°C. Związek dość dobrze rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie, trudniej w bezwodniku kwasu octowego, bardzo trudno w lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się w alkoholu etylowym, metylowym i acetonie.

## Analiza:

Dla wzoru:  $C_{18}H_8N_3O_3Cl$  (348,8) - obliczono: 12,02% N;  
- oznaczono: 12,24% N.

Widmo IR: 1700  $cm^{-1}$  (C=O); 1525, 1340  $cm^{-1}$  (NO<sub>2</sub>).

## Izomer b)

Przesącz po odsączeniu związku Ia pozostawiono w spokoju w temperaturze pokojowej na 12 godz., po czym wykrystalizowany osad odsączono. Otrzymany związek (0,7 g) po dwukrotnej krystalizacji z lod. kwasu octowego i następnie z bezwodnika kwasu octowego (35 ccm) przedstawiał dobrze wykształcone jasno żółte blaszki o t.t. 262-263°C. Barwnik dobrze rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie, lod. kwasie octowym i jego bezwodniku, nie rozpuszcza się w etanolu, metanolu i acetonie.

## Analiza:

Dla wzoru:  $C_{18}H_8N_3O_3Cl$  (348,8) - obliczono: 12,02% N;

- oznaczono: 12,32% N.

Widmo IR  $1700\text{ cm}^{-1}$  (C=O);  $1525, 1340\text{ cm}^{-1}$  ( $NO_2$ ).

II. 2 (5)-nitro-3(4)-bromo-7H-benzimidazo-(2,1a)-benz-(de)-  
izochinolinon-7

## Izomer a)

Związek wydzielono prowadząc kondensację bezwodnika kwasu 3-nitro-4-bromonaftalowego [5](3 g) z o-fenylenodwuaminą, analogicznie jak w doświadczeniu Ia. Wydzielony barwnik (1,2 g) po dwukrotnej krystalizacji z bezwodnika kwasu octowego (180 ccm) przedstawiał dobrze wykształcone jasnozielone blaszki o t.t.  $278-279^\circ\text{C}$ . Związek dość dobrze rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie, trudniej w bezwodniku kwasu octowego, bardzo trudno w lod. kwasie octowym, nie rozpuszcza się w metanolu, etanolu i acetonie.

## Analiza:

Dla wzoru:  $C_{18}H_8BrO_3N_3$  (394,2) - obliczono: 10,66% N;

- oznaczono: 10,59% N.

Widmo IR  $1700\text{ cm}^{-1}$  (C=O);  $1540, 1340\text{ cm}^{-1}$  ( $NO_2$ ).

## Izomer b)

Związek wydzielono postępując analogicznie jak w doświadczeniu Ib. Otrzymany barwnik (0,6 g) po krystalizacji z lod. kwasu octowego, a następnie z bezwodnika kwasu octowego (35 ccm) przedstawiał dobrze wykształcone żółte blaszki o t.t.  $247-248^\circ\text{C}$ . Związek dobrze rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie, lod. kwasie octowym i jego bezwodniku, nie rozpuszcza się w etanolu, metanolu i acetonie.

## Analiza:

Dla wzoru:  $C_{18}H_8BrO_3N_3$  (394,2) - obliczono: 10,66% N;

- oznaczono: 10,51% N.

Widmo IR  $1700\text{ cm}^{-1}$  (C=O);  $1540, 1340\text{ cm}^{-1}$  ( $NO_2$ ).

III. 2(5)-nitro-3(4)-acetyloamino-7-H-benzimidazo-(2,1a)  
 benz-(de)-izochinolinon-7

## Izomer a)

Związek wydzielono prowadząc kondensację bezwodnika kwasu 3-nitro-4-acetyloaminonaftalowego (2 g), otrzymanego przez utlenianie 3-nitro-4-acetyloaminoacenaftenu [6] z o-fenyleneodwuami-  
 ną (0,7 g - 0,006 mola), jak w doświadczeniu Ia, używając 120 ccm rozpuszczalnika i utrzymując reagującą mieszaninę w stanie wrzenia 1 godz. Wydzielony związek (1,4 g) po dwukrotnej krystalizacji i nitrobenzenu (160 ccm) przedstawiał dobrze wykształc-  
 one, pomarańczowe igły o t.t. 332-334°C. Barwnik dość dobrze rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie i nitrobenzenie, nie rozpu-  
 szcza się w lod. kwasie octowym, bezwodniku kwasu octowego i acetonie.

## Analiza:

Dla wzoru:  $C_{20}H_{12}O_2N_4$  (372,3) - obliczono: 15,05% N;  
 - oznaczono: 15,12% N.

Widmo IR 3350, 1650  $cm^{-1}$  (NHCOCH<sub>3</sub>); 1700  $cm^{-1}$  (C=O);  
 1540, 1340  $cm^{-1}$  (NO<sub>2</sub>).

## Izomer b)

Związek wydzielono postępując jak w doświadczeniu Ib. Otrzy-  
 many produkt (0,5 g) po dwukrotnej krystalizacji z lod. kwasu octowego (80 ccm) przedstawiał dobrze wykształcone jasnopoma-  
 rańczowe igły o t.t. 296-298°C. Związek dobrze rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie, lod. kwasie octowym i jego bezwodniku,  
 bardzo dobrze w nitrobenzenie, nie rozpuszcza się w etanolu, matanolu i acetonie.

## Analiza:

Dla wzoru:  $C_{20}H_{12}O_2N_4$  (372,3) - obliczono: 15,05% N;  
 - oznaczono: 15,12% N.

Widmo IR 3350, 1650  $cm^{-1}$  (NHCOCH<sub>3</sub>); 1700  $cm^{-1}$  (C=O);  
 1540, 1340  $cm^{-1}$  (NO<sub>2</sub>).

Analizę w podczerwieni (IR) wykonano aparatem UNICAM SP-200. Widma absorpcji w obszarze widzialnym otrzymanych izomerycznych niesymetrycznie dwupodstawionych pochodnych 7-H-benzimidazo-(2, 1a)-benz-(de)-izochinolinonu-7 sporządzono na samorejestrującym spektrofotometrze typu SPECORD UV-VIS, używając jako rozpuszczalnika dwumetyloformamidu i stosując stężenia badanych rozтворów rzędu  $10^{-4}$  mola/ $\text{dcm}^3$ . Ocenę odporności wybarwień na światło wykonano według normy PN-68/P-04943. Dane spektralne, temperatury topnienia oraz odporności wybarwień na światło podano w tab. 1.

Tab.1. Temperatury topnienia i dane spektralne izometrycznych pochodnych 7-H-benzimidazo-(2, 1a)-benz-(de)-izochinolinonu-7

Izomer	Podstawniki X we wzorach I i II typu (wzór 2)	t.t. °C	$\lambda_{\text{max}}$	$\xi \cdot 10^{-4}$ mol/ $\text{dcm}^3$	Odporność wybarwień PCV	Odcień na 0,2% wybarwień wieniach
Ia	Cl	272-73	464	0,96	3	żółcień
Ib	Cl	262-63	454	0,96	3	żółcień
IIa	Br	278-79	476	0,92	2	żółcień
IIb	Br	247-48	450	1,00	3	żółcień
IIIa	$\text{NHCOCH}_3$	332-34	422	0,90	6	żółcień o odcieniu zielonym
IIIb	$\text{NHCOCH}_3$	296-98	419	0,94	4	żółcień o odcieniu zielonym

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Stwierdzono, że w wyniku kondensacji 1,2-dwuaminobenzenu z niesymetrycznie dwupodstawionymi pochodnymi bezwodnika kwasu nadtalowego, w którym obok grupy nitrowej ulokowanej w położeniu 3 znajdują się w pozycji 4 podstawniki: Cl, Br,  $\text{NHCOCH}_3$  w każdym

przypadku powstają dwa odpowiednie izomery położeniowe 7-H-benzimidazo-(2, 1a)-benz-(de)-izochinolinonu-7 (wzór 2). Zaobserwowano, że izomericzne pochodne 7-H-benzimidazo-(2,1a)-benz-(de)-izochinolinonu-7, charakteryzujące się wyższymi temperaturami topnienia (Ia, IIa, IIIa, tab. 1) i taką samą strukturą, mają maxima absorpcji w obszarze widzialnym zawsze nieco przesunięte w kierunku fal dłuższych w porównaniu do izomerów o niższej temperaturze topnienia (tab. 1).

Zaobserwowany wpływ położenia podstawników na barwę otrzymanych izomericznych połączeń do chwili ustalenia ich struktury jest trudny do wyjaśnienia.

Zestawione w tab. 1 izomericzne pochodne 7-H-benzimidazo-(2,1a)-benz-(de)-izochinolinonu-7 nie wykazują zbyt dobrych własności, jako pigmenty. Średnie odporności wybarwień na światło znacznie ograniczają ich własności użytkowe.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Красовицкий Б.М., Мацкевич Р.М., Редочина Н.Л., Рязанова К.П.: Жур. обществ. химии. 28, 2485 1958
2. Arient J., Marchan J.: Coll. of Czech. Chem. Comm. 28, 1292-1300 (1963).
3. Arient J., Havlickova L.: Coll. of Czech. Chem. Comm. 28, 1885 (1963).
4. Kathin Abla M., Peteres Arnold T.: J. Soc. Dyers and Colour 90 153-157 (1974).
5. Ibid., 153-157 (1974).
6. Sachs F., Mosebach G.: Ber. 44, 2854 (1911).

#### РЕЗЮМЕ

В работе описан синтез и свойства двух рядов красных изомерических двузамещенных производных 1,8-нафтоилен-1,2'-бензимидазола, в которых рядом с нитровой группой помещенной в молекуле соединения в положениях 3 (6) находятся заместители Cl, Br, и  $\text{NHCOCH}_3$  в положениях 4 (5).

Исследовано влияние положения и химических особенностей этих заместителей на цвет полученных соединений. Определено, что в случае изомерических производных 1,8 нафтоилен-1,2' бензи-

мидазола отличающихся высокими температурами плавления выст-  
пает чётко заметный батохромный эффект.

SUMMARY

The synthesis and properties of two sequences of coloured  
isomeric unsymmetrically substituted derivatives of 7-H-benz-  
imidazo-(2,1a)-benz-(de)-isoquinolin-7-ones, have been described.  
Beside the nitric group placed in a particle of the compound in  
the positions 2(5) there are substituents: Cl, Br and NHCOCH<sub>3</sub> in  
the positions 3(4).

The influence of the position and of chemical properties of  
the substituents on the colour of the obtained compounds have  
been examined. In the case of isomeric derivatives of 7-H-benz-  
imidazo-(2,1a)-benz-(de)-isoquinolin-7-ones of higher melting  
temperature the bathochromic effect has been observed.

I II III (2 rows)				
I	72-72	464	36,0	...
II	...	...	...	...
III	...	...	...	...