

Instytut Chemii UMCS
Zakład Syntezy Organicznej
Kierownik: doc. dr Wawrzyniec Podkościelny

Jerzy PYTLARZ, Maria MIROŚLAW

Barwniki pochodne acenaftenu. Synteza i własności niektórych symetrycznie podstawionych pochodnych naftaloaceperinonu-10

Производные красители аценафтена. Синтез и свойства симметрических замещенных производных нафталоацеперинона-10

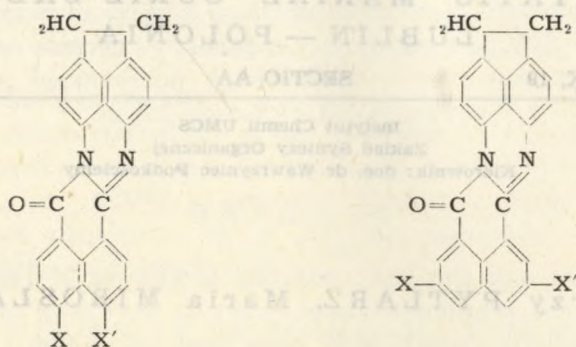
Dyes of Acenaphtene Group. Synthesis and Properties of Some Symmetrically Substituted Derivatives of Naphtaloaceperinone-10

Szereg patentów [1—4] zaleca stosowanie do barwienia tworzyw poliamidowych i poliestrowych. połączeń zwanych „perinonami”. Związki te są produktami kondensacji orto- i peri-dwu- i tetra-karboksyłowych kwasów aromatycznych lub ich bezwodników z peri-dwuaminami aromatycznymi. Wiele barwników tej klasy dzięki swoim cennym własnościom fizycznym i kolorystycznym znalazło praktyczne zastosowanie.

Przedmiotem niniejszej pracy jest naftaloaceperinon-10 oraz synteza jego niektórych, symetrycznie podstawionych halogenowych i nitrowych pochodnych, stanowiących produkty kondensacji bezwodnika kwasu 4,5-dwuchloronaftalowego [5], 4,5-dwubromonaftalowego [6], 4,5-dwunitronaftalowego [7] oraz 3,6-dwunitronaftalowego [8] z 5,6-dwuaminoacenaftenem [9].

Kondensując bezwodnik naftalowy [10] i jego wyżej wymienione halogenowe i nitrowe pochodne z 5,6-dwuaminoacenaftenem otrzymaliśmy związki, których budowę można przedstawić za pomocą następujących wzorów ogólnych (I—V).

Związki (II, III, IV, V) nie znane i nie opisane w piśmiennictwie fachowym otrzymaliśmy bez trudności i z dobrą wydajnością, prowadząc reakcję w środowisku lodowatego kwasu octowego w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, natomiast barwnik (I), najprostszy z powyższej serii,

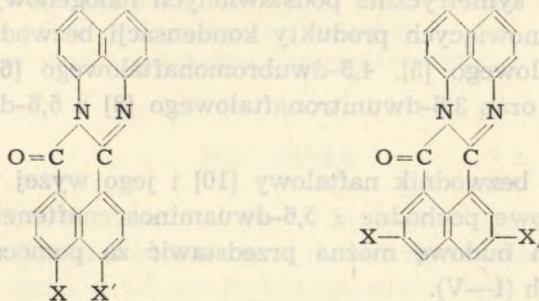


- I X = X' = H
 II X = X' = Cl
 III X = X' = Br
 IV X = X' = NO₂
 V X = X' = NO₂

od dawna znany [11], otrzymaliśmy na innej nieco, odmiennej drodze (dokładną metodę podajemy w części doświadczalnej).

Charakterystyczną cechą tych barwników jest obecność mostka etylenowego przerzuconego między atomami węglowymi 6 i 7 w cząsteczce naftaloperinonu. Jak wiadomo [11], obecność tej etylenowej grupy wywołuje zawsze efekt bathochromowy.

Celem bliższego scharakteryzowania tego efektu w zależności od położenia i charakteru chemicznego podstawników sporządziliśmy widma absorpcji otrzymanych barwników w stężonym kwasie siarkowym i porównaliśmy je z widmami absorpcji naftaloperinonu [12] (Ia) i jego analogicznymi dwuhalogenowymi i dwunitrowymi pochodnymi (IIa, IIIa, IVa, Va), które odtworzyliśmy z uprzednio już wymienionego piśmiennictwa patentowego [1—4].



- Ia X = X' = H
 IIa X = X' = Cl
 IIIa X = X' = Br
 IVa X = X' = NO₂
 Va X = X' = NO₂

Tabela 1

Związek	maks. $m\mu$	(log maks.)	Związek	maks. $m\mu$	(log maks.)	$\Delta m\mu$
I	536	(3,75)	Ia	488	(3,99)	48
II	560	(3,82)	IIa	530	(3,95)	30
III	540	(3,50)	IIIa	524	(3,81)	16
IV	620	(3,46)	IVa	560	(3,53)	60
V	600	(3,25)	Va	540	(3,46)	60

Z porównania ze sobą widm absorpcji w obszarze długofalowym związków pochodnych 5,6-dwuaminoacenaftenu i 1,8-dwuaminonaftalenu wynika, że grupa etylenowa wywołuje efekt batochromowy, wyraźnie zależny od charakteru chemicznego podstawników, oraz jednocześnie wpływa na zmniejszenie intensywności absorpcji.

Wydaje się, że słabsze przesunięcia batochromowe w związkach typu (II i III) w porównaniu z przesunięciem pasma absorpcji w związkach typu (IV i V) można tłumaczyć tworzeniem się odmiennych stanów elektronowych cząsteczek, wywołanych wpływem podstawników.

Otrzymane związki wybarwiają włókno poliestrowe w kolorach: bordowym, fioletowym i niebieskim.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Naftaloaceperinon-10

5 g bezwodnika kwasu naftalowego i 5 g 5,6-dwuaminoacenaftenu po dokładnym wymieszaniu umieszczono w 100 ml okrągłodennej kolbie, po czym całość umieszczono na łaźni olejowej o temp. 180°C i ogrzewano przez 10 min stopniowo podnosząc temperaturę do 220°C. Po oziębieniu otrzymany surowy produkt reakcji (8 g) dokładnie sproszkowano i dwukrotnie krystalizowano z toluenu. Związek krystalizuje w postaci grubych, ciemnobrązowych pryzmatów o t.t. 238—240°C. (lit. [11] 230°C).

Barwnik trudno rozpuszcza się w toluenie, ksylenie i lodowatym kwasie octowym, nie rozpuszcza się w etanolu, dobrze rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem brązowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{24}H_{14}N_2O$ (346,4) obliczono: % N 8,08;

otrzymano: % N 8,07.

2. 13,14-dwuchloronaftaloaceperinon-10

Do ogrzanej do wrzenia pod chłodnicą zwrotną zawiesiny 5 g bezwodnika kwasu 4,5-dwuchloronaftalowego w 300 ml lodowatego kwasu octowego wrzucono 5 g 5,6-dwuaminoacenaftenu i zawartość kolby utrzymywano jeszcze w stanie wrzenia przez 15 min. Wydzielony surowy produkt (7 g) odsączono, przemyto niewielką ilością lod. kwasu octowego i po wysuszeniu w temp. 120°C krystalizowano dwukrotnie z chlorobenzenu. Otrzymano produkt krystaliczny w postaci dobrze wykształconych fioletowych igieł, który nie topi się do temp. 350°C.

Związek trudno rozpuszcza się w chlorobenzenie, bromobenzenie i nitrobenzenie, nie rozpuszcza się w alkoholu etylowym, lod. kwasie octowym, dobrze rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem fioletowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{24}H_{12}Cl_2N_2O$ (415,28) obliczono: % N 6,74;
otrzymano: % N 6,54.

3. 13,14-dwubromonaftaloaceperinon-10

Kondensację bezwodnika kwasu 4,5-dwubromonaftalowego z 5,6-dwuaminoacenaftenem prowadzono analogicznie jak w doświadczeniu 2. Surowy produkt reakcji (8 g) krystalizowano dwukrotnie z chlorobenzenu. Otrzymano związek krystaliczny w postaci dobrze wykształconych fioletowych igieł, który nie topi się do temp. 350°C.

Barwnik trudno rozpuszcza się w chlorobenzenie i nitrobenzenie, nie rozpuszcza się w lod. kwasie octowym i alkoholu etylowym, dobrze rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem fioletowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{24}H_{12}Br_2N_2O$ (504,19) obliczono: % N 5,55;
otrzymano: % N 5,71.

4. 13,14-dwunitronaftaloaceperinon-10

Kondensację bezwodnika kwasu 4,5-dwunitronaftalowego z 5,6-dwuaminoacenaftenem prowadzono analogicznie jak w doświadczeniu 2. Otrzymany surowy produkt reakcji (6,5 g) po dwukrotnej krystalizacji z ksylenu przedstawiał dobrze wykształcone granatowe igły, które nie topią się do temp. 350°C.

Barwnik trudno rozpuszcza się w lodowatym kwasie octowym i ksylenie, łatwiej w chlorobenzenie i nitrobenzenie, dobrze w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem niebieskozielonym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{24}H_{12}N_4O_5$ (436,38) obliczono: % N 12,84;
otrzymano: % N 12,62.

5. 12,15-dwunitronaftaloaceperinon-10

Kondensację bezwodnika kwasu 3,6-dwunitronaftalowego z 5,6-dwuaminoacenaftendem prowadzono analogicznie jak w doświadczeniu 2, używając 150 ml rozpuszczalnika. Surowy produkt reakcji (7,5 g) krystalizowano dwukrotnie z nitrobenzenu. Otrzymano drobne, dobrze wykształcone, ciemnogramatowe igły, które nie topią się do temp. 350°C.

Barwnik bardzo trudno rozpuszcza się w lod. kwasie octowym i chlorobenzenie, łatwiej w nitrobenzenie i dwuchlorobenzenie, dobrze rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z intensywnym zabarwieniem fioletowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{24}H_{12}N_4O_5$ (436,38) obliczono: % N 12,84;
otrzymano: % N 12,91.

PIŚMIENNICTWO

1. Pat. franc. 1075110 (1954).
2. Pat. franc. 1108109 (1955).
3. Pat. franc. 1160862 (1958).
4. Pat. ang. 730692 (1955).
5. Дашевский М. М., Петренко Г. П.: У.Х.Ж. 21, 370—372 (1955).
6. Каришин А. П.: У.Х.Ж. 18, 509 (1952).
7. Mayer F., Kaufman W.: Ber. 53, 289 (1920).
8. Anselm H., Zuckmayer: Ber. 32, 3284 (1899).
9. Sachs F., Mosebach G.: Ber. 44, 2861 (1911).
10. Graebe C., Gfaller E.: Ber. 25, 625 (1892).
11. Красовицкий Б. М., Кравченко Э. Ф., Шевченко Э. А.: Ж.П.Х. 36, 1370—1372 (1963).
12. Красовицкий Б. М., Кравченко Э. Ф.: Ж.П.Х. 35, 1064 (1962).

РЕЗЮМЕ

1. Конденсацией 5,6-диаминоаценафтена с нафталевым ангидридом и его 4,5-дихлор-, 4,5-дибром-, 4,5-динитро-, 3,6-динитропроизводными

синтезированы соответственно: нафталоацеперинон-10; 13,14-дихлорнафталоацеперинон-10; 13,14-дибромнафталоацеперинон-10; 13,14-динитронафталоацеперинон-10 и 12,15-динитронафталоацеперинон-10.

2. Описаны некоторые физические и химические свойства синтезированных красителей и определен батохромный эффект вызванный этиленовой группой в зависимости от химического строения заместителей.

SUMMARY

1. Naphtaloaceperinone-10; 13,14-dichloronaphtaloaceperinone-10; 13,14-dibromonaphtaloaceperinone-10; 13,14-dinitronaphtaloaceperinone-10 and 12,15-dinitronaphtaloaceperinone-10 have been obtained by condensation of naphtalene-1,8-dicarboxylic anhydride and its 4,5-dichloro-, 4,5-dibromo-, 4,5-dinitro-, and 3,6-dinitro- derivatives with 5,6-diaminoacenaphthene.

2. Some physical and chemical properties of the obtained dyes have been described, and the bathochromic effect caused by the ethylene group, according to the chemical character of the substituents, has been defined.