

⑬ 231-234

光致变色剂 5-甲基螺噁嗪的改良合成

TQ 251.3
TQ 638

南志祥 李春荣 董绮功 李仲杰

(西北大学化学系, 710069, 西安; 第一作者 34 岁, 男, 工程师)

A 摘要 报道了光致变色剂 5-甲基螺噁嗪的改良合成, 关键中间体 2,3,3,5-四甲基-3H-吲哚由相应芳胺经 Mohlau-Bishler 反应制备。所需原料 3-溴-3-甲基-2-丁酮由相应酮在四氯化碳中, 无催化剂条件下与溴反应制得。改进了由 5-甲基费歇尔碱和 1-亚硝基-2-萘酚制备目标分子的操作方法, 对有关反应机理进行了探讨并研制出光致变色油墨。

关键词 光致变色; 5-甲基螺噁嗪; 油墨

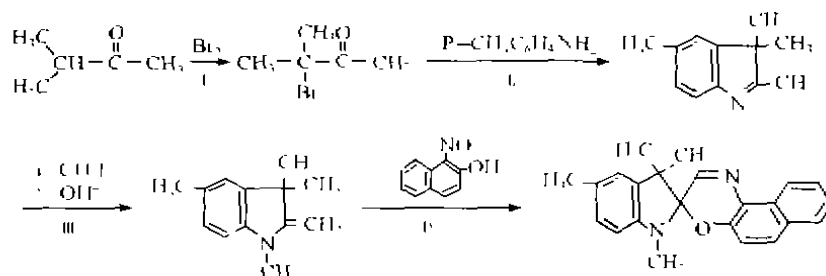
分类号 O4.2

光致变色剂, 合成

螺[吲哚啉-2,3'-[3H]萘并[2,1-b][1,4]噁嗪(简称螺噁嗪)是一类化学稳定和耐疲劳性能优于螺吡喃的光致变色化合物, 在光信息记录、非银盐成像、非线性光电器件、光过滤器、防伪印刷以及装饰等许多技术领域中的应用潜力很大^[1,2]。研究表明, 在螺噁嗪母体环上引入给电子基可明显改善这类化合物的光致变色性能, 因此研究其合成是有意义的。

关于螺噁嗪的合成一般认为, 中间体 2,3,3-三甲基-3H-吲哚的合成是整个合成的关键, 而提高合成总收率是亟待解决的问题。以往该中间体常用费歇尔合成法, 即通过苯肼和 3-甲基-2-丁酮经缩合、环化来实现, 借此方法欲得 2,3,3-三甲基-5-R(供电子基)-3H-吲哚, 就必须以 4-R-苯肼为原料, 后者毒性大、稳定性差、制备条件苛刻, 合成困难。本文试图用另一条路线合成具有给电子基的螺噁嗪, 拟定的目标分子是题示 5-甲基衍生物, 主要工作包括①采用 Mohlau-Bishler 反应制备关键中间体 2,3,3,5-四甲基-3H-吲哚, 从而避开了 4-甲基苯肼的问题; ②选用适当介质和操作条件实现了 3-甲基-2-丁酮的选择性溴化, 以高产率制得反应所需的原料卤代酮; ③对 5-甲基费歇尔碱与 I-亚硝基-2-萘酚反应的条件进行了改进, 使反应产率由 22% 提高到约 40%。在此基础上, 对有关反应机理进行了探讨, 对所得目标产物在印刷防伪技术方面的应用做了初步考察。

合成路线:



• 陕西省自然科学基金资助课题

收稿日期: 1995-03-20

1 实验部分

1.1 仪器

XRC-1 熔点仪(温度计未校正); P-E2400 元素分析仪; IR-440 红外光谱仪(KBr 压片); P-E LAMBDA17 紫外可见光谱仪; AC-80 核磁共振仪(TMS 为内标, D₂O 为溶剂)。

1.2 合成

1.2.1 3-溴-3-甲基-2-丁酮 54mL(43g, 0.5mol)3-甲基-2-丁酮溶于 85mL 四氯化碳中, 在冰水浴中冷却和搅拌下, 滴加 80g(0.5mol)Br₂-CCl₄ 溶液, 2~3 h 加完, 温度为 5~10°C。室温下放置 12 h。蒸馏回收溶剂和未反应的酮, 再收集 136~139°C 馏分, 重 71~75g(86%~91%), 浅黄色液体 n_D^{25} 1.457 4(文献值^[4] n_D^{25} 1.459 0)

1.2.2 2,3,3,5-四甲基-3H-吡啶 将对甲苯胺 16g(0.12mol)和上述制得的酮 22g(0.13mol)于 50~60°C 搅拌反应 4h, 在 130°C 左右反应 8h。冷至室温(有沉淀生成), 加 100mL 水, 用稀 NaOH 调 pH 至 9~10。分出有机相, 水相用乙醚萃取。合并有机相, 水洗, 用无水硫酸镁干燥。蒸除乙醚, 减压蒸馏收集 130~135°C, 666Pa 馏分, 得 17g(75%)淡黄色油状液体, n_D^{25} = 1.553 2。

1.2.3 5-甲基费歇尔碱 9.5 g(0.067 mol)碘甲烷加少量无水乙醇溶解, 在微沸下滴加上述制得的 2,3,3,5-四甲基-3H-吡啶 14 g(0.081 mol)(有乳黄色粉末状晶体析出), 加完后回流 3h, 冷却、抽滤得碘化 1,2,3,3,5-五甲基-3H-吡啶盐 12.5g(59.3%), 淡黄色粉状固体, m. p. 224~229°C(其文献值为 228°C)^[5]。

在 6g(0.019mol)碘化吡啶盐中加入 40mL 20%氢氧化钠溶液, 水浴加热 40~50°C, 剧烈搅拌 30min 后, 静置, 冷却, 用 20 mL 乙醚萃取两次, 氢氧化钾干燥。回收乙醚, 减压进一步除净溶剂, 得 5-甲基费歇尔碱 3.3g(92.6%), 橙黄色油状液体, 可直接用于下一步反应。

1.2.4 5-甲基螺吡啶 将 3.2g(0.018mol)1-亚硝基-2-萘酚用 50mL 无水乙醇溶解, 再用活性炭处理, 微沸下向热滤得到的深红色溶液中慢慢加入 3.3g(0.017mol)5-甲基费歇尔碱醇溶液, 加完后回流 3h。热滤, 蒸除部分溶剂, 冷却。滤集析出晶体, 用乙醇洗涤, 晾干, 得 5-甲基螺吡啶 2.4g(40%), m. p. 149~152°C(文献值 152~154°C)^[3]。IR (cm⁻¹): 3 005(ν_{C-H}); 2 880, 2 950(ν_{C-H}); 1 610($\nu_{C=N}$); 950 ($\nu_{C=C-O}$); 1 269, 1 048(ν_{C-O-C} , as, s); 1 348(ν_{C-N}); 860, 890, (δ_{C-H} , 苯环三取代); 750, δ_{C-H} , 苯环二取代)。

1.3 应用

以 5-甲基螺吡啶为染料, KR-03 树脂为连接料, 加入辅助成分(混合溶剂、光稳定剂、无机填料等)经研磨制成光致变色油墨。通过丝网印刷得到的印品图案近于无色, 阳光照射数秒钟显蓝色, 离开光照颜色立即褪去。可如此反复着色、褪色。印品保存期一年以上。

2 结果与讨论

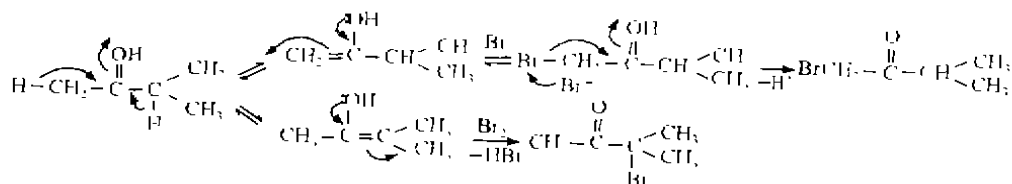
2.1 在第 I 步反应中, 选用了非极性的四氯化碳作溶剂, 不外加催化剂, 采取较高的反应温度和较长的反应时间。实现了 3-甲基-2-丁酮的选择性溴化, 得到 3-溴-3-甲基-2-丁酮的产率较用四氢呋喃、氯仿和甲醇分别提高了 20%, 60%和 85%^[5]。比使用催化剂的产率还要高(催化剂为氯化钙, 氯化铝和氯化锌时其产率分别为 72.7%, 72.7%和 70.3%)^[5]。

在第 II 步反应中, 还试验了苯胺和对甲氧苯胺, 分别制得了 2,3,3-三甲基-3H-吡啶和 5-甲氧基-2,3,3-三甲基-3H-吡啶, 产率为 63%和 59%, 物理常数与文献 5 报道一致。

在第 III 步反应中, 将 1-亚硝基-2-萘酚先用活性炭处理, 再在回流温度下滴加费歇尔碱, 以保证反应过程中后者的低浓度, 从而减少了氧化等副反应的发生, 简化了纯化手续, 并在无氮气保护环境下得到较纯的产品, 纯品产率比文献 3 也有明显提高。

2.2 3-甲基-2-丁酮与溴在甲醇介质中反应主要得到 1-溴-3-甲基-2-丁酮^[5]。在我们的实验条件下(四

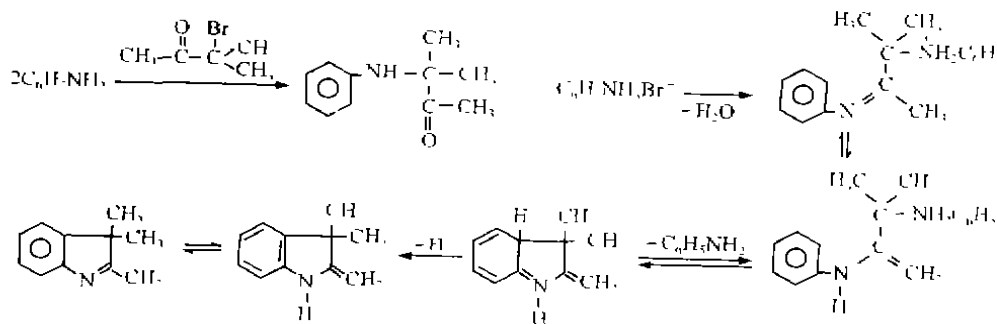
氯化碳为溶剂)主要产物为 3-溴-3-甲基-2-丁酮。结合其他实验事实,我们认为 3-溴-3-甲基-2-丁酮生成的机理如下:



在四氯化碳中酸催化条件下,互变异构平衡体系中较高程度取代的烯醇(含量少)与溴反应生成少量 3-溴-3-甲基-2-丁酮,取代程度较低的烯醇(含量多)生成 1-溴-3-甲基-2-丁酮作为主要产物。但后者易脱溴,并随之发生异构化,从而增加了较高程度取代烯醇的含量,使之在平衡控制的条件下,最终得到主要产物为 3-溴-3-甲基-2-丁酮^[6]。与上述情况相反,在质子溶剂中(如甲醇),强的溶剂化作用(包括氢键缔合)使脱溴—异构化过程很难发生,因此采取速度控制的条件,主要产物是 1-溴-3-甲基-2-丁酮。

2.3 Mohlau-Bishler 反应有两种可能机理,一种是芳伯胺与 α -溴酮反应,生成的 α -芳胺基酮可经酸催化环合直接形成吲哚。另一种认为先生成的 α -芳胺基酮要与第二分子芳胺缩合形成亚胺中间体,再在酸催化下环合。

我们将苯胺与 3-溴-3-甲基-2-丁酮在较低温度($\sim 50^\circ\text{C}$)下搅拌 1 h,取出生成的固体经纯化得无色晶体, m. p. 234°C (分解),元素分析(%):C, 41.18; H, 4.54; N, 7.34; Br, 45.50。UV ($\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}}$, nm); 283, 260, 254, 229。¹HNMR (δ): 7.41(m, C₅H₅), 4.68(s, NH₂)。IR (cm^{-1}): 3 030($\nu_{\text{C-H}}$), 1 450~1 600($\nu_{\text{C=O}}$, 740 和 685(苯环单取代)。由此确定生成的固体是苯胺氢溴酸盐,说明反应的第一步确实是苯胺对 α -溴代酮的亲核取代。继之若遵循前述第一种机理,环化产物是 2,3,3-三甲基二氢吲哚-3-醇,尚需酸催化脱水形成碳正离子,再重排才能得到最终产物。若按第二种机理进行,则不需经过重排步骤。据此,我们认为本文反应的可能机理为:



2.4 螺噁嗪母体环上有供电子基时,其光照前后光密度变化(ΔOD)较大^[10],如 5-甲基,4,5-二甲基,6-甲基衍生物 ΔOD 分别是 1.4, 1.1, 1.1, 对照(H)值为 0.9。我们研制的光致变色油墨印品表明,5-甲基衍生物光照后呈蓝色,对照物呈浅蓝色。说明引入供电子基确实有利于变色性能改善。

参 考 文 献

- 1 Bertelson R C. Photochromism. Edited by Brown G H. New York: Wiley-Interscience, 1971. chapter X
- 2 Durr H, Bouas-laurent H(eds). Photochromism, Molecules and Systems. Amsterdam: Elsevier, 1990. 879~882
- 3 One H, Osada T, Kosuge K. Photochromic compounds. U S Patent, 3 578 602. 1971-05-11
- 4 Catch J R, Hey D H, Jones E R H, et al. Halogenated ketones. J. Chem. Soc., 1948, 1: 276~277
- 5 Prager B, Jakobson P, Richter F. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Vierte Auflage. Amsterdam: Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1935, XX. 330
- 6 Gaudry M, Marquet A. Org. Syn., Vol. 55. New York: John Sons. Znc., 1976. 24~27
- 7 Maeda S, Kurahashi T, Sensui H. 2-Bromo-2-methyl-3-butanone, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 78 119 811. 1978-10-19

- 8 House H O. 现代合成反应. 花文廷, 李书润, 王定基译. 北京: 北京大学出版社, 1985. 360~963
 9 Norman R O C. Principles of Organic Synthesis (Second Edition). London: Chapman and Hall, 1978. 644~666
 10 Hovey R J, Chu N Y C, Piusz P G. Photochromic compounds. U S Patent 4 342 668. 1982-08-03

责任编辑 时亚丽

An Improved Synthesis of the Photochromic 5-Methylspirooxazine

Nan Zhixiang Li Chunrong Dong Yigong Li Zhongjie

(Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract An efficient synthesis of the photochromic 5-methyl-spirooxazine is reported. 2,3,3,5-Tetramethyl-3H-indole, as a key intermediate for this synthesis is prepared by the Mohlau-Bischer reaction between 4-methyl aniline and 3-bromo-3-methyl-2-butanone, which start from the bromation of the corresponding ketone in CCl_4 and the absence of catalyst. The modified procedure is described for the condensation cyclization of 5-methyl-Fisher's base and 1-nitroso-2-naphthol. The mechanisms of relative reactions are proposed and a photochromic ink is formulated.

Key words photochromism; 5-methylspirooxazine; ink

· 学术动态 ·

我校化学系分析专业第一位博士顺利通过答辩

4月12日我校化学系培养的第一位分析化学博士生边六交同志,在校第二会议室顺利通过博士论文答辩。边六交同志是博士导师耿信笃教授的博士研究生。

边六交同志1989年7月在西北大学化学系获得硕士学位,1992年开始在化学系攻读博士学位。他在博士论文答辩前就在《中国科学》等国内外学术刊物上发表了16篇论文,参与国家“七五”科技攻关及现代分离科学研究所“七五”及“八五”期间承担的“863”高技术项目,有3项国家级科技鉴定成果,曾获1992年省科委科学技术进步奖一等奖,陕西省化学会、陕西省科协优秀论文奖一等奖,并在1992年被评为陕西省青年先进科技工作者。由于他在中国色谱界有一定影响,早在1993年就被我国100种核心期刊中排名第10的《色谱》杂志聘请为特约审稿人。

就读博士期间,他在《高等学校化学学报》等国内外刊物上发表论文13篇,会议录7篇,已被接收的论文6篇。

他的博士论文送往我国从事色谱研究的所有中国科学院院士、博士导师和部分教授、研究员评审,共计送出论文20册,返回评审意见15份,另有5人因故或不在国内未返回评审意见,但来信说明理由,所有返回评审意见都认为其论文属优秀博士论文。

他的研究课题是关于生物大分子的分离和纯化问题。生物大分子的分离和纯化是目前生物工程下游技术中的重要课题之一,它不仅具有巨大的实用价值,在学术上也颇为重要,而非线性色谱又是当代研究生物大分子分离与纯化的重要方法之一。对于保持生物分子的活性,提高产率及产品纯度,达到高产,低投入的目的极有价值,是国际上色谱界非常关心的问题。研究这个课题需要较深厚的数学和物理学基础,而他在较短时间内做了大量的工作并取得较大的进展,表明他在色谱分离科学及有关学科方面有坚实的理论基础和较多的实践经验,并具有独立进行科学研究的能力。

论文答辩是在高鸿院士的主持下进行的,答辩过程中评委们一致认为论文选题新颖,设计科学,数据充分,工作量大,推论合理,有创新性,在生物大分子前沿色谱和非线性色谱的研究中做出了突出成绩。其论文既从理论上进行研究,又着眼于实际,属于具有创新性的、学术水平高的优秀博士论文。

(现代分离科学研究所)