

УДК 668.819.4

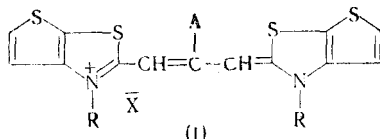
ХИМИЯ

В. Г. ЖИРЯКОВ, Н. И. АСТРАХАНЦЕВА, П. И. АБРАМЕНКО,  
член-корреспондент АН СССР И. И. ЛЕВКОЕВ

**СИНТЕЗ МЕЗО-АЛКИЛ- И -АЛКОКСИТИЕНО-(3,2-*d*)-  
ТИАЗОЛОКАРБОЦИАНИНОВ**

Ранее был описан ряд цианиновых красителей, производных тиено-(3,2-*d*)-тиазола (1). Однако в то время не удалось получить соответствующие симметричные мезоалкил- и -алкоксизамещенные карбоцианины (I), которые могли представлять существенный интерес (ср. (2)). Это было связано с тем, что четвертичные соли 2-метилтиено-(3,2-*d*)-тиазола не образуют с ортоэфирами и хлорангидридами высших карбоновых кислот в обычных условиях соответственно мезо-алкилкарбоцианинов и 2-ацилметилтен-3-алкилтиено-(3,2-*d*)-тиазола (1).

В настоящей работе удалось провести синтез красителей (I), исходя из ранее полученного нами 2-меркаптотиено-(3,2-*d*)-тиазола (II):



где: A — Alk или OAlk; R — Alk; X — кислотный остаток.

Окислением II (см. схему) марганцевокислым калием при нагревании была получена с выходом 75% калиевая соль тиено-(3,2-*d*)-тиазол-2-сульфокислоты (III). Бесцветные иглы (из воды) с т.пл. > 300°.

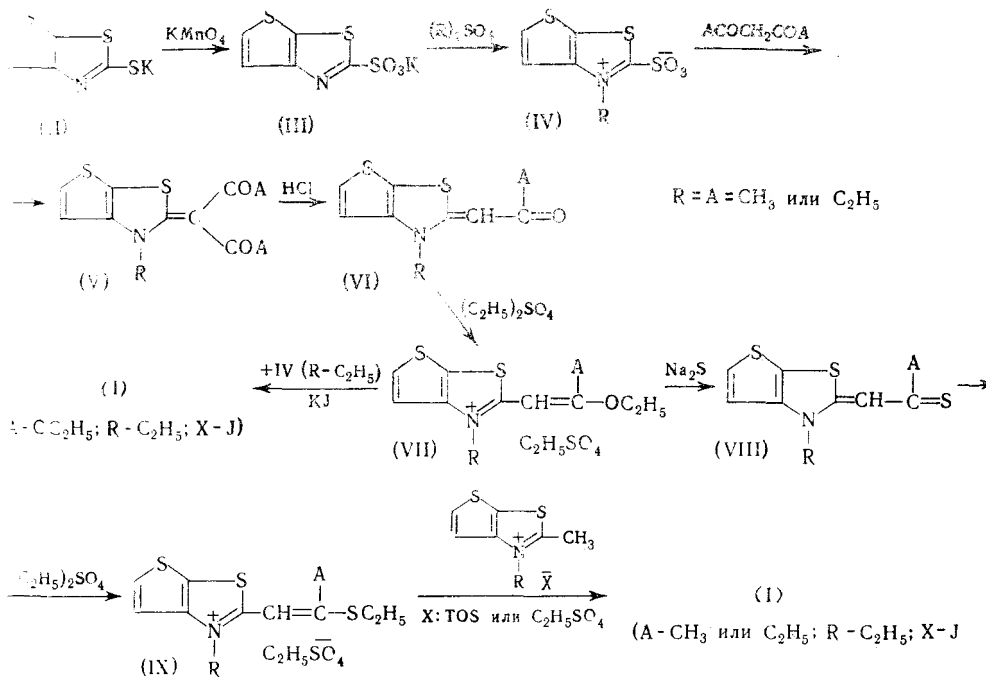
Найдено %: C 22,8; H 0,6; N 5,4  
C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>NS<sub>3</sub>O<sub>3</sub>K. Вычислено %: C 23,2; H 0,8; N 5,5

При нагревании III с алкилирующими агентами легко образуются 2-сульфо-3-алкилтиено-(3,2-*d*)-тиазолийбетаины (IV) (ср. (3)). Так, с диэтилсульфатом при 170–180° (0,5 часа) был получен IV (R—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); выход 67%. Сероватые иглы с т.пл. 241–242°.

Найдено %: C 33,7; H 2,8; N 5,5  
C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>3</sub>. Вычислено %: C 33,7; H 2,8; N 5,6

Оказалось, что сульфогруппа в бетаинах (IV) так же, как у соответствующих производных бензтиазола, пиридина и хинолина (3, 4), очень подвижна, в связи с чем они легко реагируют с нуклеофильными соединениями с образованием, в частности, различных монометинцианинов и нульметинмероцианинов.

При конденсации IV (R—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) с ацетилацетоном и гептандионом-3,5 (в спирте в присутствии триэтиламина (ТЭА) при нагревании) были получены соответственно 2-диацетилметилтен- и 2-пропионилметилтен-3-этилтиено-(3,2-*d*)-тиазолин (V) (R—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; A—CH<sub>3</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (ср. (5))); соответственно: выходы 85 и 83%; зеленовато-желтые призмы и желтоватые иглы (из петрол. эфира); т.пл. 148–149° и 120–121°.  $\nu_{\text{C=O}}^{\text{KBr}}$  1630 и 1634 см<sup>-1</sup>; данные элементарного анализа (э.а.) соответствуют формулам C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> и C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.



При нагревании V (A—CH<sub>3</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) с конц. соляной кислотой (100°, 20 мин.) происходит отщепление одной ацильной группы (ср. (5)) и образуются 2-ацетил- и -пропионилметилен-3-этилтиено-(3,2-d)-тиазолин (VI) (A—CH<sub>3</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); соответственно: выходы 55 и 70%, желтоватые и бесцветные иглы (из петрол. эфира); т.пл. 135—136° и 93—94°;  $\nu_{\text{C=O}}^{\text{KBr}}$  1585 и 1599 см<sup>-1</sup>.

Данные э.а. соответствуют формулам C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NOS<sub>2</sub> и C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NOS<sub>2</sub>. Ацилметиленовые производные (VI) при нагревании с диалкилсульфатами (в бензоле, 1 час) легко образуют четвертичные соли 2-β-алкоксиалкенилтиено-(3,2-d)-тиазолов (ср. (6)). Так были получены этилэтилсульфаты 2-β-этоксипропенил- и -бутенилпроизводных (VII) (A—CH<sub>3</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); соответственно: выходы 75 и 90%; бесцветные призмы и светло-желтые иглы; т. пл. 145—146° и 144—145°; данные э.а. соответствуют формулам C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>S<sub>3</sub> и C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub>S<sub>3</sub>. При действии на соли (VII) сернистого натрия в 80% этаноле (ср. (7)) были синтезированы 2-тиоацилметилен-3-этилтиено-(3,2-d)-тиазолины (VIII) (A—CH<sub>3</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); соответственно: выходы 90 и 90%; желто-оранжевые и желтые призмы (из бензола); т.пл. 159—160° и 134—135°; данные э.а. соответствуют формулам C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>3</sub> и C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>3</sub>. Алкилированием VIII (A—CH<sub>3</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) в бензоле были получены этилэтилсульфаты 2-β-этилмеркаптоалкенилтиено-(3,2-d)-тиазолов (IX) (A—CH<sub>3</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (ср. (10)); соответственно: выходы 57 и 64%; светло-желтые призмы и иглы (из бензола); т.пл. 164—165° и 144—145°; данные э.а. соответствуют формулам C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>4</sub> и C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>4</sub>.

Как оказалось, алкилмеркаптогруппа в солях IX так же, как и в других аналогичных соединениях, весьма подвижна (ср. (11)). Поэтому они легко образуют с четвертичными солями 2- или 4-метилзамещенных гетероциклических оснований мезо-алкилкарбоцианины. При конденсации IX (A—CH<sub>3</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) с этилтозилатом или этилэтилсульфатом 2-метилтиено-(3,2-d)-тиазола (в этаноле в присутствии ТЭА при нагревании с последующим переводом в подид) были получены мезо-метил- и -этилтиено-(3,2-d)-тиазолокарбоцианиниодид (I) (A—CH<sub>3</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X—J); соответственно: выходы 50 и 68%; фиолетовые призмы с золотистым отли-

вом и темно-фиолетовые призмы (из этанола); т.пл. 244–245° и 220–221°; максимум поглощения при 556 и 562 нм; данные э.а. соответствуют формулам  $C_{18}H_{19}N_2S_4J$  и  $C_{19}H_{21}N_2S_4J$ . Таким образом, вступление метильной группы в мезо-положение тиено-(3,2-*d*)-тиазолокарбоцианина вызывает гипсохромный сдвиг максимума поглощения (26 нм), близкий наблюдаемому в ряду тиазолпроизводных (26–30 нм) <sup>(8)</sup>, значительно больший, чем в случае тиакарбоцианинов (14–15 нм) <sup>(2)</sup>.

Оказалось, что атомы водорода метильной группы в четвертичных солях VII ( $A-CH_3$ ;  $R-C_2H_5$ ) также весьма подвижны (ср. <sup>(6)</sup>) и легко реагируют с соединениями, содержащими электрофильные группы, с образованием  $\beta$ -алкоксизамещенных красителей. При конденсации VII с 2-сульфо-3-этилтиено-(3,2-*d*)-тиазолийбетаином (IV) (в этаноле + ТЭА) был синтезирован карбоцианин I ( $A-OC_2H_5$ ;  $R-C_2H_5$ ;  $X-J$ ); выход 30%; красные иллы (из этанола); т.пл. 183–184°; максимум поглощения в этаноле при 514 и 556 нм ( $\epsilon \cdot 10^{-4} = 13,65$  и 2,7), а в хлороформе при 522 и 568 нм ( $\epsilon \cdot 10^{-4} = 12,6$  и 7,45); данные э.а. соответствуют формуле  $C_{19}H_{21}N_2OS_4J$ . Следует отметить, что в спектре поглощения I ( $A-OC_2H_5$ ;  $R-C_2H_5$ ;  $X-J$ ), особенно в хлороформе, аналогично производному бензтиазола <sup>(9)</sup>, уже при обычной температуре отчетливо выявляются полосы, отвечающие цис- и трансизомерным формам красителя.

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектный институт  
химико-фотографической промышленности  
Москва

Поступило  
12 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Г. Журыков, П. И. Абраменко, Г. Ф. Курепина, Авт. свид. СССР 168991 от 12 II 1962 г., Бюлл. изобр., № 5 (1965); В. Г. Журыков, ЖОХ, т. 34, 2034 (1964); В. Г. Журыков, Автореф. докт. дисс., М., 1966. <sup>2</sup> F. Hamer, J. Chem. Soc., 1928, 3160; L. Brooker, F. White, J. Am. Chem. Soc., v. 57, 2480 (1935). <sup>3</sup> H. Larivé, P. Collett, R. Dennitauler, Bull. Soc. chim. France, 1956, 1443. <sup>4</sup> Н. А. Дамир, Н. Н. Свешников, ЖВХО, т. 10, 592 (1965). <sup>5</sup> L. Brooker, F. White, U.S. Pat. 2341357, 1944. <sup>6</sup> Н. Н. Свешников, И. И. Левков и др., ДАН, т. 88, 281 (1953). <sup>7</sup> Н. Н. Свешников, И. И. Левков, Авт. свид. СССР 94862 от 18 IV 1952 г., Бюлл. изобр., № 1 (1953). <sup>8</sup> Б. С. Портная, И. И. Левков, Н. С. Спасокукоцкий, ДАН, т. 75, 231 (1950). <sup>9</sup> В. И. Пермогоров, Л. А. Сердюкова и др., Оптика и спектроскопия, т. 31, 890 (1971). <sup>10</sup> Герм. пат. 740773, 1943; Брит. пат. 555935, 1943; Пат. США 2369646, 1945. <sup>11</sup> Фр. пат. 877225, 1941.