

УДК 547.789.6:542.953

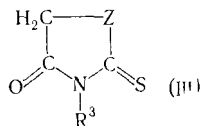
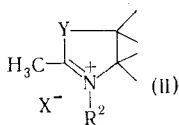
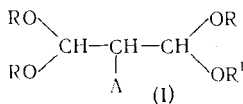
ХИМИЯ

А. В. КАЗЫМОВ, Е. П. ЩЕЛКИНА, Э. Б. СУМСКАЯ,
Н. Н. СВЕШНИКОВ, член-корреспондент АН СССР И. И. ЛЕВКОЕВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТЕТРААЛКИЛАЦЕТАЛЕЙ МЕЗОАЛКИЛ-(АРИЛ)-ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ С НЕКОТОРЫМИ НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Химия ацеталей малонового альдегида и его гомологов (I) в последние годы, в связи с разработкой удобных методов их синтеза (см. например (1)), получила широкое развитие. Изучены омыление ацеталей (I) (2), превращения их в другие производные малонового альдегида и гетероциклические системы, взаимодействие с виниловыми эфирами (3, 4). Менее исследованы реакции ацеталей (I) с гетероциклическими системами, содержащими метиленовую группу с подвижными атомами водорода. Известно лишь, что при конденсации ацеталей малонового альдегида (I, A = H) с четвертичными солями гетероциклических оснований, содержащих активную метиленовую группу, образуются дикарбоцианины (5).

Нами было исследовано взаимодействие тетраалкилацеталей алкил- и арилзамещенных малоновых альдегидов (I, A = Alk, Ar; R = R¹ = C₆H₅) с четвертичными солями (II) и некоторыми циклическими кетометиленовыми соединениями (III).



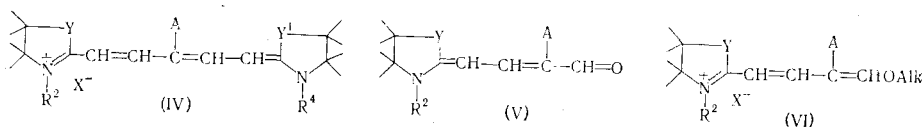
R, R¹ = алкил; A = H, алкил или арил; Y = O, C(CH₃)₂, CH₂, S, Se, —CH=CH—; X = SO₄Alk, ArSO₃, Hal, ClO₄; Z = O, S, N-Alk(Ar); R², R³ = алкил или арил.

Как оказалось, соединения I легко реагируют с II, причем в зависимости от условий реакции могут образовываться различные продукты. При нагревании в пиридине четвертичных солей 2-метилзамещенных тиазолинов, 3,3-диметилиндолининов, бензоазолов, тиазолов, хинолинов, лепидинов и дигидропирроленина (II) с I легко образуются с хорошими выходами симметричные мезоалкил-(арил)-замещенные дикарбоцианины (IV, Y = Y¹, R² = R⁴) (6). Так, при нагревании (130°, 40 мин.) этилтозилата лепидина (1,37 г) с I (A = CH₃) (0,5 г) в пиридине (6 мл) был получен 1,1'-диэтил-11-метилхино-(4,4')-дикарбоцианинид (60%; зеленые призмы с т. пл. 240—241° (7); λ_{max} 820 нм в C₂H₅OH*; λ_{max} 818 нм в CH₃OH (7)).

Найдено %: J 24,3; N 5,3
C₂₃H₂₉JN₂. Вычислено %: J 24,4; N 5,4

* Здесь и далее приведены значения λ_{max} в этиловом спирте, а ν_{C=O} в таблетках с KBr.

Этот метод синтеза более удобен по сравнению с известными ранее (8).



При взаимодействии I ($A = \text{Alk}, \text{Ar}$) с II в среде уксусного ангидрида при нагревании реакция останавливается на стадии образования продуктов конденсации равномолекулярных количеств этих веществ. При этом строение образующихся веществ определяется природой соли II: из тозилатов получают не описанные ранее соединения V (9), а из перхлоратов — соли алкоксибутадиенильных производных VI ($X = \text{ClO}_4$) (10).

Так, при нагревании (70—80°, 4 часа) этилтозилата 2-метил-5-метоксибензотриазола (0,38 г) с I ($A = \text{CH}_3$) (0,3 г) в уксусном ангидриде (5 мл) был получен 3-этил-2-γ-метил-γ-формилаллилиден-5-метоксибензотриазолин (84%; желтые иглы, т. пл. 202—203°; λ_{max} 440 нм, $\nu_{\text{C=O}}$ 1650 cm^{-1}).

Найдено %: С 65,2; Н 6,1; N 5,1
 $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено %: С 65,4; Н 6,2; N 5,1

При нагревании же этилперхлората того же основания (0,29 г) с I ($A = \text{CH}_3$) (0,3 г) с уксусным ангидридом (5 мл) при 140° (3 часа) был выделен этилперхлорат 2-δ-этокси-γ-метилбутадиенил-5-метоксибензотриазола (85%; желтые пластинки, т. пл. 185°; λ_{max} 443 нм).

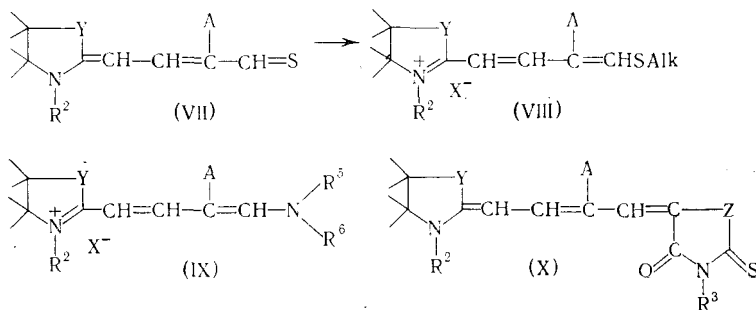
Найдено %: Cl 8,6; N 3,5
 $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ClNO}_6\text{S}$. Вычислено %: Cl 8,8; N 3,5

Нами были исследованы превращения V и VI. При действии на V диалкилсульфатов с почти количественными выходами были получены соли VI (11). Так, при нагревании 3-метил-2-γ-метил-γ-формилаллилиденбензотриазолина (0,12 г) с диметилсульфатом (0,2 г) в толуоле (7 мл) при 110° (30 мин.) был выделен этилметилсульфат 2-δ-метокси-γ-метилбутадиенилбензотриазола, который обычным путем был переведен в перхлорат (98%; желтые иглы, т. пл. 177—178°; λ_{max} 436 нм).

Найдено %: N 4,10; Cl 9,7
 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ClNO}_5\text{S}$. Вычислено %: N 3,90; Cl 9,9

Соединения VI могут быть превращены в V при действии щелочных агентов. Так, при прибавлении 50% водного раствора углекислого калия к раствору этилперхлората 2-δ-этокси-γ-метилбутадиенил-5-метоксибензотриазола (0,9 г) в метаноле (45 мл) был получен 3-этил-2-γ-метил-γ-формилаллилиден-5-метоксибензотриазолин (84,3%; т. пл. 209—210°; λ_{max} 445 нм, $\nu_{\text{C=O}}$ 1650 cm^{-1}).

Аналогично из VI с сульфидом или гидросульфидом натрия были получены тиоформилаллилиденные производные VII (12), при взаимодействии которых с диалкилсульфатами легко образуются соли алкилмеркаптозамещенных VIII.



При нагревании солей VI с аммиаком, первичными или вторичными аминами в спиртовом растворе были легко получены замещенные тетраметингемицианины (IX) ⁽¹³⁾. Так, при кипячении (30 мин.) этилметилсульфата 2-δ-метокси-γ-метилбутаденилбензтиазола (0,18 г) с 15% спиртовым раствором аммиака (2,5 мл) с последующим прибавлением перхлората натрия был получен этилперхлорат 2-δ-амино-γ-метилбутаденилбензтиазола (71%; желтые призмы, т. пл. 218°; λ_{max} 475 нм).

Найдено %: N 8,12; Cl 10,0
 $C_{14}H_{17}ClN_2O_4S$. Вычислено %: N 8,12; Cl 10,3

Как оказалось, при взаимодействии солей VI или VIII с четвертичными солями II или с кетометиленовыми соединениями III в спирте в присутствии триэтиламина (ТЭА) легко получают симметричные или несимметричные дикарбонцианины IV или же неописанные ранее β-алкил-(арил)-тетраметинмероцианины (X) ⁽¹⁴⁾. Так, при конденсации этилметилсульфата 2-δ-метокси-γ-метилбутаденил-5,6-диметилбензтиазола (0,1 г) с йодметилатом 2-метилдигидропиirroленина (0,1 г) в спирте (13 мл) с ТЭА (0,3 мл) (20–25°, 10 час.) получен 3-этил-1',5,6,10-тетраметилпиперролиндикарбонцианинийодид (83%; темно-фиолетовые иглы, т. пл. 211–212°; λ_{max} 590 нм).

Найдено %: N 6,0; S 6,5
 $C_{22}H_{27}JN_2S$. Вычислено %: N 5,80; S 6,7

Из той же алкоксибутаденильной соли (0,1 г) с 3-этилроданином (0,05 г) в метаноле (3 мл) с ТЭА (0,2 мл) был выделен 3-этил-5-(3'-этил-5', 6'-диметилбензтиазолинилиден-2'-β-метилбутенилидеп)-роданин (90%; синие иглы, т. пл. 258°; λ_{max} 627 нм).

Найдено %: C 60,7; H 5,6
 $C_{21}H_{24}N_2O_3S_3$. Вычислено %: C 60,5; H 5,80

С меньшими выходами красители IV и X могут быть синтезированы также нагреванием V с соединениями II и III в пиридине в присутствии уксусного ангидрида.

Далее было показано, что ацетали I легко реагируют с кетометиленовыми соединениями III, причем образуются β-алкил-(арил)-γ-этоксипиридиноновые производные ⁽¹⁵⁾. Так, при кипячении (3 часа) 3-этилроданина (0,8 г) с ацеталем I (A=CH₃) (1,5 г) в уксусном ангидриде (15 мл) был получен 3-этил-5-(β-метил-γ-этоксипиридинолиден)-роданин (80%; желтые призмы, т. пл. 133–134°; λ_{max} 400 нм, ν_{C=O} 1702 см⁻¹).

Найдено %: C 50,8; H 5,9; N 5,4
 $C_{11}H_{15}NO_2S_2$. Вычислено %: C 51,0; H 5,9; N 5,4

Казанский научно-исследовательский
 технологический и проектный институт
 химико-фотографической промышленности

Поступило
 25 X 1974

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

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. В. Протопопова, А. П. Сколдинов, ЖОХ, т. 27, 57 (1957); В. Т. Климко, А. П. Сколдинов, ЖОХ, т. 29, 4027 (1959); Л. А. Яновская, С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1247. ² Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 667. ³ В. Т. Климко, Т. В. Протопопова, А. П. Сколдинов, ДАН, т. 146, 1084 (1962), Т. В. Протопопова, Автореф. канд. дисс., М., 1958. ⁴ Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 2184. ⁵ S. Kimura, S. Nomma, S. Kobayashi, Japan Pat., 6437, 1956; Chem. Abstr., v. 52, 5180 (1958); R. C. Wilson, U. S. Pat., 2 951 841, Chem. Abstr., v. 55, 2320 (1961); L. M. Schenck, U. S. Pat. 3 268 522; v. 65, 15548 (1966). ⁶ А. В. Казымов, Е. П. Щелкина, Н. Н. Свешников, Авт. свид. 175393; Бюлл. изобр., № 19

(1965). ⁷ *F. M. Hamer, R. J. Rathbone*, J. Chem. Soc., 1945, 595. ⁸ *F. M. Hamer*, The Cyanine Dyes and Related Compounds, N. Y., 1964. ⁹ *А. В. Казымов, Е. П. Щелкина и др.*, Авт. свид. 172333; Бюлл. изобр., № 13 (1965). ¹⁰ *А. В. Казымов, Е. П. Щелкина*, Авт. свид. 202149; Бюлл. изобр., № 19 (1967). ¹¹ *А. В. Казымов, Э. Б. Сумская*, Авт. свид. 181122; Бюлл. изобр., № 9 (1966). ¹² *А. В. Казымов, Э. Б. Сумская*, Авт. свид. 183212; Бюлл. изобр., № 13 (1966). ¹³ *А. В. Казымов, Э. Б. Сумская и др.*, Авт. свид. 195316; Бюлл. изобр., № 9 (1967). ¹⁴ *А. В. Казымов, Э. Б. Сумская, Е. П. Щелкина*, Авт. свид. 192020; Бюлл. изобр., № 4 (1967); *А. В. Казымов, Е. П. Щелкина*, Авт. свид. 227095; Бюлл. изобр., № 29 (1968). ¹⁵ *А. В. Казымов, Р. Х. Хайрусова*, Авт. свид. 245786; Бюлл. изобр., № 20 (1969); *H. Behringer, K. Falkenberg*, Chem. Ber., v. 99, 307 (1966).