

Н. Ф. ТУРИЦЫНА и И. И. ЛЕВКОЕВ

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ.
ТИАЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ, СОДЕРЖАЩИЕ
ТИОКАРБАМИДНЫЕ ГРУППИРОВКИ**

(Представлено академиком В. М. Родионовым 7 IV 1949)

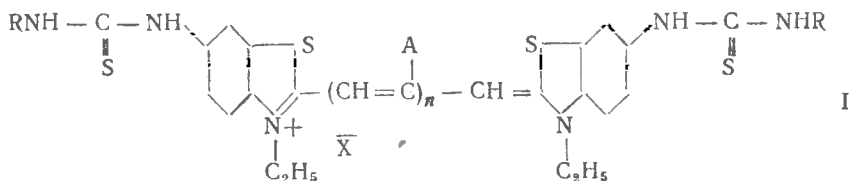
Наиболее важные современные оптические сенсibilизаторы фотографических бромосеребряных слоев принадлежат к классу цианиновых красителей. Из числа этих соединений значительной активностью отличаются производные бензтиазола, так называемые тиацанины.

С другой стороны, известно, что вещества, содержащие группировку $>N-C-N<$ и некоторые другие группы, где сера связана



двойной связью, способны увеличивать собственную светочувствительность несенсибилизированных галоидосеребряных эмульсий. Примерами такого рода „химических сенсibilизаторов“ могут служить алкилтиокарбамиды и тиосульфат натрия. Эти соединения способны образовывать комплексы с солями серебра, постепенно разлагающиеся с выделением сернистого серебра. Последнее в фотографических эмульсиях может оказывать значительное влияние на формирование фотографической чувствительности. С этим согласуются выводы, сделанные в последнее время К. В. Чибисовым, А. А. Титовым и А. А. Михайловой^(1, 2), хотя они и считают, что образование сернистого серебра в фотографических эмульсиях не является основной причиной их высокой светочувствительности.

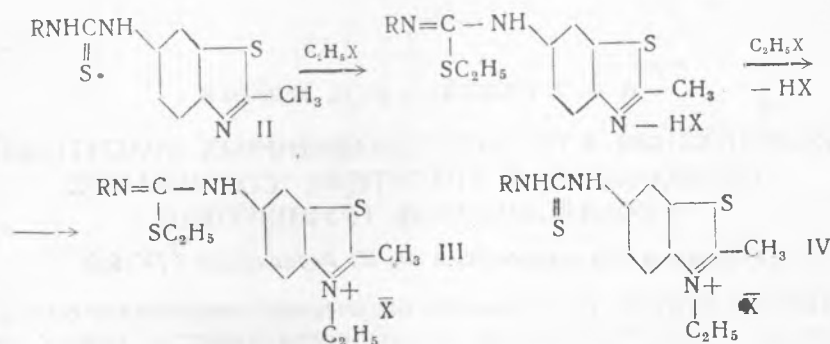
В связи с вышеизложенным представляло интерес объединить в одной молекуле красителя группировки, характерные как для оптического, так и для химического сенсibilизаторов. С этой целью нами были получены тиацаниновые красители I, содержащие в 6,6'-положениях гетероциклических остатков алкилтиокарбамидные группировки:



где $R = C_3H_5, C_6H_5CH_2$; $A = H, CH_3 (n = 1), C_2H_5 (n = 1), n = 1, 2, 3$; X^- — анион.

Необходимые для получения этих красителей 6-аллил- и 6-бензилтиокарбамидо-2-метилбензтиазолы II были легко получены взаимодействием 6-амино-2-метилбензтиазола с аллил- и бензилизотиоциа-

натами. Однако перейти от указанных оснований к соответствующим четвертичным солям не удалось. При действии на них эфиров *n*-толуолсульфокислоты и других алкилирующих соединений в первую очередь образуются *S*-алкилизотиокарбамидные производные (ср. (3)), которые при избытке алкилирующего агента переходят в соответствующие четвертичные соли III:

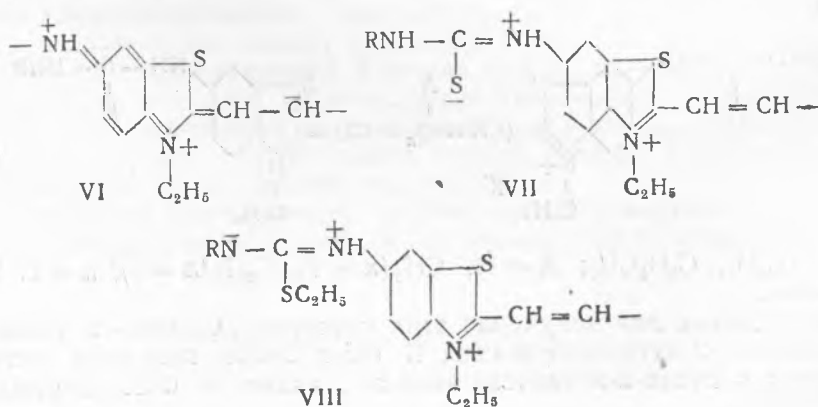


Четвертичные соли 6-алкилтиокарбамидо-2-метилбензтиазолов IV удалось приготовить взаимодействием алкилизотиоцианатов с четвертичными солями 6-амино-2-метилбензтиазола, полученными, в свою очередь, омылением соответствующих 6-ацетиаминпроизводных.

Из указанных солей III и IV были синтезированы обычными способами тиацианиновые красители с *N*-алкилтио- и *N*-алкил-*S*-этилизо-тиокарбамидными группировками (соответственно I и V; V получается в результате замены в формуле I остатков RNHCSNH— на RN=C(SC₂H₅)NH-группы). Последние соединения V представляли интерес как аналоги красителей I, отличаясь от них лишь тем, что атомы серы их тиокарбамидных групп алкилированы и, следовательно, не могли быть активными по отношению к солям серебра.

Максимумы поглощения тиацианинов, содержащих тиокарбамидные или *S*-этилизо-тиокарбамидные группировки, так же как и в случае других ациламинопроизводных (4, 5), смещены в коротковолновую область по сравнению с соответствующими аминзамещенными (для незамещенных в полиметиновой цепи карбоцианинов на 16 мμ в случае RNHCSNH-групп и 8 мμ для RN=C(SC₂H₅)—NH-групп против 18 мμ для CH₃CONH-группы).

Этот гипсохромный сдвиг, с точки зрения представлений, развитых А. И. Киприановым (6, 4), может быть объяснен снижением веса структуры VI с длинной сопряженной цепью между разделенными зарядами за счет наложения структур VII или, соответственно, VIII.



Более глубокая окраска тиокарбоданинов с S-этилизотиокарбамидными группировками связана, повидимому, с меньшей вероятностью структуры VIII по сравнению со структурой VII.

Фотографические испытания новых красителей показали, что они обладают лишь свойствами оптических сенсibilизаторов. Наиболее эффективными оказались N-алкил-S-этилизотиокарбамидные производные.

Красители с N-алкилтиокарбамидными группами, в противоположность простейшим алкилтиомочевинам, не повышают существенно

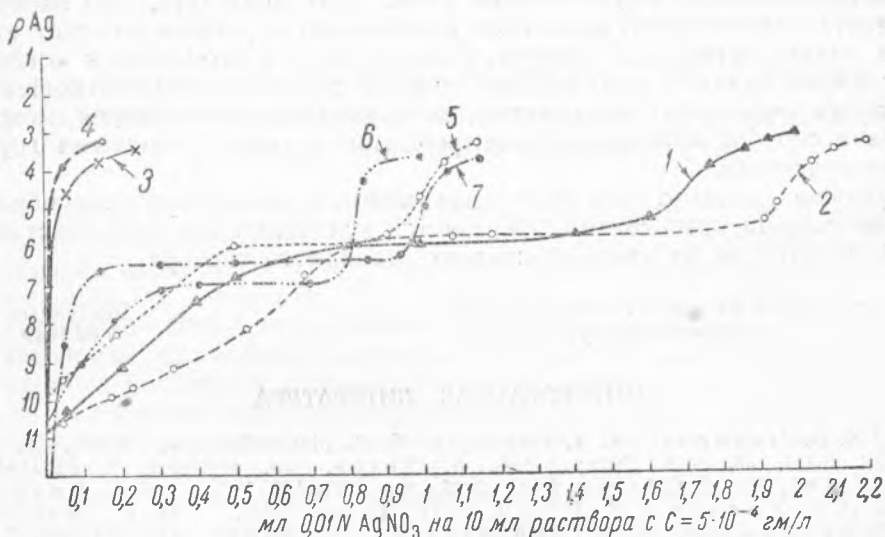
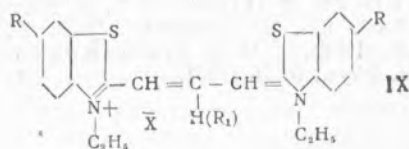


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования ионами серебра красителей IX с тиокарбамидными и S-этилизотиокарбамидными группами некоторых исходных соединений и аллилтиокарбамида.



X = $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

1 — R = $\text{C}_3\text{H}_5\text{NHCSNH}_2^-$; 2 — R = $\text{C}_3\text{H}_5\text{NHCSNH}^-$ (но X = Br, R₁ = CH₃);
 3 — R = $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5) - \text{NH}^-$; 4 — R = H; 5 — аллилтиокарбамид;
 6 — аллилтиокарбамидо-2-метилбензотриазол X; 7 — этил-*p*-толулсульфонат X-го

общей светочувствительности галогидосеребряных эмульсий и, следовательно, не являются химическими сенсibilизаторами. Они не обладают также заметной вуалирующей способностью.

В связи с полученными результатами исследовалась реакционная способность синтезированных красителей по отношению к ионам серебра.

Было произведено потенциметрическое титрование спиртовых растворов красителей азотнокислым серебром с применением серебряного электрода (7, 8). При этом было найдено, что красители (а также исходные соли и основания), содержащие N-алкилтиокарбамидные группы, подобно аллилтиокарбамиду, реагируют с ионами серебра, повидимому, образуя с ними комплексные соединения (рис. 1, кривые 1, 2, 5, 6, 7). При обработке этих же красителей аммиачным раствором хлористого серебра (9, 10) образуется сернистое серебро в количестве, отвечающем содержанию серы в их тиокарбамидных группировках.

Тиакарбоцианины с S-алкилизотиокарбамидными группами, как и соответствующие красители без заместителей в гетероостатках (⁸), не реагируют с ионами серебра (рис. 1, кривые 3 и 4) и не отщепляют сернистого серебра в вышеуказанных условиях.

Таким образом, красители с тиокарбамидными группами в растворах ведут себя по отношению к ионам серебра как истинные тиомочевины.

Условия меняются при переходе к жесткой системе кристалл бромистого серебра — адсорбированный краситель, возникающей в сенсibilизированном эмульсионном слое. Если допустить, что плоская молекула цианинового красителя адсорбируется ребром за счет атомов азота с катионным зарядом, располагаясь ортогонально к поверхности кристалла (¹¹), то из рассмотрения пространственных соотношений делается очевидной затруднительность комплексообразования между ионами серебра кристаллической решетки и тиокарбамидными группами красителя.

Весьма вероятно, что отсутствие эффекта химической сенсibilизации новыми красителями объясняется условиями их пространственной ориентации на микрокристаллах галоидного серебра.

Всесоюзный научно-исследовательский
кинофотоинститут

Поступило
7 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, ЖФХ, 21, 643 (1947); ДАН, 54, № 8 (1946). ² А. А. Титов, Тр. НИКФИ, 7, 52 (1944). ³ A. Claus, Ber., 7, 236 (1874); 8, 44 (1875); Ann., 179, 145 (1875). ⁴ А. И. Киприанов, И. К. Ушенко и Е. Д. Сыч, ЖОХ, 15, 200 (1945). ⁵ И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников, И. Н. Горбачева и А. Ф. Вомпе, Тр. НИКФИ, 7, 31 (1944). ⁶ А. И. Киприанов, Диссертация, Харьков, 1940; А. И. Киприанов и Е. Д. Сыч, Зап. Ин-та химии АН УССР, 8, № 2, 103 (1946). ⁷ Ю. Н. Гороховский, А. А. Крюков и В. И. Федотова, ЖФХ, 14, 180 (1940). ⁸ С. В. Натансон, Тр. НИКФИ, 7, 41 (1944). ⁹ S. E. Sheppard and J. H. Hudson, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 2, 73 (1930). ¹⁰ В. А. Бекунов, Фотокинохимпром, 3, № 1—2, 13 (1935). ¹¹ S. E. Sheppard, R. H. Lambert and R. D. Walker, J. Chem. Phys., 9, 26 (1941).