

Г. Т. ПИЛЮГИН и З. Я. КРАЙНЕР

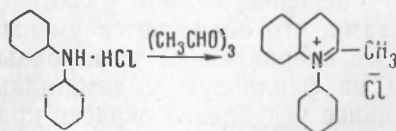
ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ХИНОЦИАНИНЫ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 4 X 1951)

А. И. Киприанов, И. К. Ушенко и Ф. И. Аснина получили N-арил-четвертичные соли из производных тиазола и использовали их для цианиновой конденсации (1). В литературе также описаны N-арилчетвертичные соли из производных пиррола и индоленина, которые превращены в пирроло- и индоцианины (2). Однако, несмотря на то, что гетероциклические соединения, содержащие хинолиновое ядро, являются наиболее распространенными среди гетероциклических соединений, все же N-арилчетвертичные соли из производных хинолина и их возможные многообразные превращения в химии совершенно не изучены. Поэтому получение и исследование подобных четвертичных хинолиновых солей имеет некоторое значение как для развития теоретических представлений в области органической химии, так и для использования их различных превращений в препаративном отношении.

Нам удалось разработать общий метод получения N-арилчетвертичных солей из производных хинолина.

Ввиду невозможности ввести арил к азоту гетероатома путем нагревания основания с галоидарилами и арилпроизводными сульфокислот, для получения N-арилпроизводных был избран такой путь синтеза, при котором молекула исходного продукта уже содержала бы необходимую арильную группу. В качестве таких молекул за исходные продукты были взяты ароматические вторичные амины, у которых водородный атом при азоте обладает относительно большей подвижностью. С этой целью было проведено исследование по замыканию вторичных ароматических аминов в присутствии паральдегида в кислой среде. Таким образом, например, простейший галогенарилат хинальдина получался из дифениламина по схеме

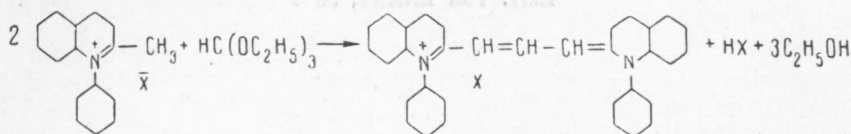


Нами проведены конденсации ряда гомологов дифениламина, а также исследованы более сложные случаи, которые подтвердили общность реакции. Эта реакция по образованию N-арилатов хинальдина представляет интерес, так как расширяет известную реакцию Дебнера — Миллера (3) тем, что дает возможность вводить к гетероатому азота и арильные радикалы.

Из ряда возможных превращений N-арилчетвертичных солей мы провели лишь конденсации по получению арилхиноцианинов. В данной заметке сообщается о неописанных в литературе фенилхинокарбоцианинах, полученных из галоидфенилатхинальдина, и приводятся их спектры поглощения. Нагреванием четвертичной соли с орто-муравьиным эфиром

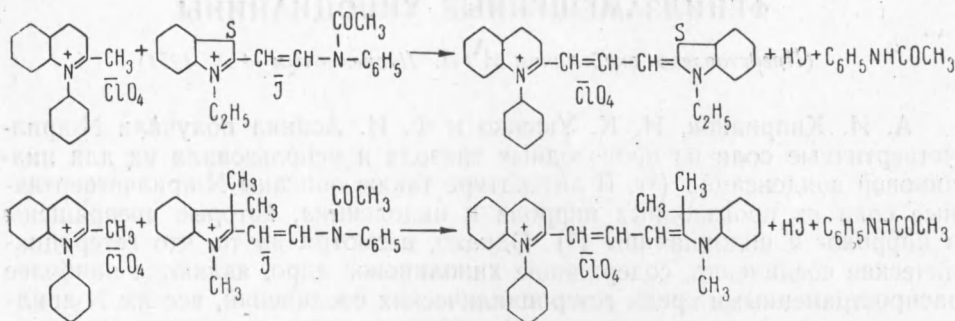
Издаваемые в виде брошюр

в пиридине получались красители симметричного строения (4):

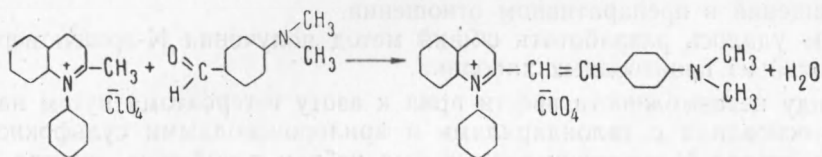


X = Cl, Br, J, ClO₄.

Конденсацией четвертичной соли с 2-β-ацетанилидовинилбензтиазолоидэтилатом и 2-β-ацетанилидовинил-1, 3, 3-триметилндоленениодидом получались следующие красители несимметричного строения нагреванием в пиридине с несколькими каплями уксусного ангидрида:



Полученный фенолперхлоратхинальдин в результате взаимодействия с *n*-диметиламинобензальдегидом в пиридине дал стирильное производное:



Результаты оптических исследований, проведенные на спектродензографе в растворе этилового спирта, приводятся в табл. 1.

Из таблицы видно, что замена этильной группы у пинацианола на фенильную вызывает углубление окраски красителя на 10 мμ (максимум абсорбции пинацианола 604 мμ). Максимум поглощения несимметричных красителей с фенильными радикалами имеет меньшее гипсохромное смещение, нежели у соответствующих красителей с этильными радикалами, что объясняется уменьшением основности хинолинового ядра и иным направлением электронных смещений (5). Замена этильной группы на фенильную у диметиламиностирильного производного вызывает сильное углубление окраски красителя (19 мμ) по сравнению с соответствующим *N*-этильным производным, а гипсохромное смещение от аддитивности здесь составляет 66 мμ.

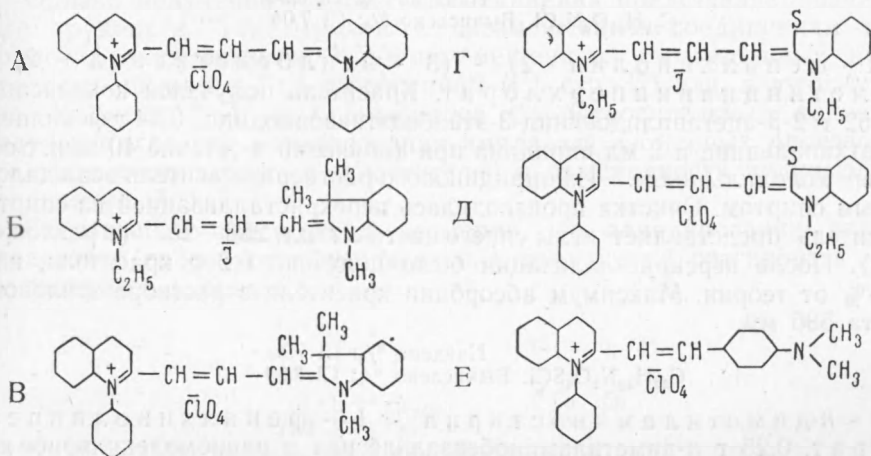
Экспериментальная часть

Фенолперхлоратхинальдин. В трубку для запаивания вносилось 8 г солянокислого дифениламина, 4 г паральдегида и 10 мл диоксана. После запаивания содержимое трубки хорошо взбалтывалось и постепенно нагревалось до 80°. При этой температуре трубка нагревалась в течение 16—18 час. Опытами было установлено, что время на-

гревания можно сократить до 5—6 час., если повысить температуру до 100—105°. Во время нагревания, особенно в начале, необходимо содержимое трубки периодически взбалтывать. По окончании нагревания получается полутвердая, тягучая масса, нерастворимая в эфире, бензоле, четыреххлористом углероде, дихлорэтано, диоксане, которую легко можно извлечь из трубки. Твердая масса эта и без дальнейшей обработки вступает в реакцию с этиловым эфиром орто-муравьиной кислоты с образованием триметинцианинового красителя. Из полученного продукта конденсации четвертичная соль выделяется следующим образом: твердый продукт переносят в круглодонную колбу с обратным холодильником и кипятят со спиртом. Эту операцию повторяют несколько раз, пока спиртовой раствор почти перестает окрашиваться.

Таблица 4

Формула красителя	Максимум поглощения в мμ				Гипсоформный свет Е мμ
	симметричных		несимметричных		
	из I	из II	аддит.	найд.	
A	614				
B	604	545	574,5	559,5	15
B	614	545	579,5	572	7,5
Г	604	558	581	579,5	1,5
Д	614	558	586	586	0
Е	614	610	612	546	66



Собранные спиртовые вытяжки переносят в колбу и отгоняют спирт на водяной бане. Оставшуюся густую массу (после отгона спирта) темного цвета обрабатывают 2—3 раза эфиром, после чего растворяют в небольшом количестве спирта (20—25 мл) и добавляют при перемешивании насыщенный водный раствор перхлората калия. При этом выделяется легкий осадок светлокорицевого цвета, который отфильтровывается, а фильтрат упаривается в фарфоровой чашке до появления жирных капель на поверхности. При охлаждении кристаллизуется четвертичная соль. Полученная четвертичная соль очищается перекристаллизацией из воды. Фенилперхлоратхинальдин представляет иглообразные кристаллы светложелтого цвета. Т. пл. 159—160°. Выход 9—10% от теории.

Найдено %: Cl 11,32
 C₁₆H₁₄NO₄Cl. Вычислено %: Cl 11,09

Бис - (1 - фенилхинолин - 2) - триметинцианперхлорат. 1 г фенилперхлоратхинальдина и 1 г орто-муравьиноэтилового эфира нагревались в 2 мл пиридина с обратным холодильником при сла-

бом кипении в течение 20 мин. Образование красителя происходит очень легко. Сразу же после нагревания масса приобрела интенсивно синюю окраску. Краситель выделялся добавлением к пиридиновому раствору 4 мл спирта и такого же количества горячей воды. На следующий день выпавший краситель был отфильтрован, промыт водой, небольшим количеством спирта и эфиром. После двухкратной перекристаллизации из спирта краситель представлял красивые иглообразные кристаллы зеленого цвета с металлическим блеском. Т. пл. 276° (с разложением). Максимум абсорбции красителя в растворе этилового спирта 614 мμ.

Найдено %: N 5,10, 5,16
 $C_{23}H_{25}N_2O_4Cl$. Вычислено %: N 5,10

(1 - фенилхинолин - 2) - (1,3,3 - триметилиндоленин - 2) - триметилцианинперхлорат. 0,4 г 2-β-ацетанилидовинил-1,3,3-триметилиндолениниодида, 0,34 г фенилперхлоратхинальдина и 2 мл пиридина с несколькими каплями уксусного ангидрида кипятились в течение 30 мин. После этого к раствору красителя было добавлено 5 мл спирта, и смесь оставлялась до следующего дня. Выделившиеся кристаллы красителя были отфильтрованы, промыты водой, спиртом и эфиром. После перекристаллизации из спирта краситель представлял пластинки с металлическим блеском. Т. пл. 180° (с разложением). Выход 47,37% от теории. Максимум поглощения красителя в растворе этилового спирта 572 мμ.

Найдено %: Cl 6,94
 $C_{29}H_{27}O_4N_2Cl$. Вычислено %: Cl 7,04

(1 - фенилхинолин - 2) - (3 - этилбензтиазол - 2) - триметилцианинперхлорат. Краситель получался конденсацией 0,52 г 2-β-ацетанилидовинил-3-этилбензтиазолиодида, 0,34 г фенилперхлоратхинальдина и 2 мл пиридина при кипячении в течение 40 мин. с обратным холодильником. Из пиридинового раствора краситель осаждался водным спиртом. Очистка производилась перекристаллизацией из спирта. Краситель представляет иглы синего цвета с т. пл. 256—257° (с разложением). После перекристаллизации было получено 0,2 г красителя, или 42,54% от теории. Максимум абсорбции красителя в растворе этилового спирта 586 мμ.

Найдено %: Cl 7,25
 $C_{27}H_{23}N_2O_4SCl$. Вычислено %: Cl 6,99

2 - *n*-диметиламиностирил - 1 - фенилхинолинперхлорат. 0,25 г *n*-диметиламинобензальдегида и равномолекулярное количество фенилперхлоратхинальдина слабо кипятятся в 2,5 мл пиридина с обратным холодильником в течение 40 мин. На другой день выделившиеся мелкие кристаллы зеленого цвета были отфильтрованы, промыты водой, небольшим количеством спирта и эфиром. После перекристаллизации из спирта краситель представлял красивые кристаллы с золотистым отливом. Выход 0,4 г, или 66,66% от теории. Т. пл. 178° (с разложением). Максимум поглощения в растворе эфирного спирта 546 мμ.

Найдено %: Cl 8,12
 $C_{25}H_{23}N_2O_4Cl$. Вычислено %: Cl 7,87.

Черновицкий государственный
университет

Поступило
6 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Киприянов, Ф. И. Аснина и И. К. Ушенко, ЖОХ, 18, 165 (1948); А. И. Киприянов и И. К. Ушенко, ЖОХ, 17, 2201 (1947).
² L. G. S. Brooker and R. H. Sprague, Journ. Am. Chem. Soc., 67, 1869 (1945).
³ Döbner u. Miller, Ber., 16, 2470 (1883). ⁴ W. König, Ber., 55, 3293 (1924); F. M. Hamer, Journ. Chem. Soc., 2797 (1927). ⁵ В. С. Портная, И. И. Левкоев и Н. С. Спасокукоцкий, ДАН, 75, № 2 (1950).