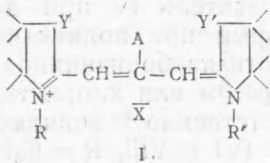


Н. Н. СВЕШНИКОВ, И. И. ЛЕВКОЕВ, Б. С. ПОРТНАЯ и Э. Б. ЛИФШИЦ

О ДЕЙСТВИИ АМИНОВ НА НЕКОТОРЫЕ ТИАКАРБОЦИАНИНЫ,  
СОДЕРЖАЩИЕ АЛКОКСИ- ИЛИ АЛКИЛМЕРКАПТО-ГРУППУ  
В МЕЗО-ПОЛОЖЕНИИ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 3 IV 1952)

Свойства карбоцианинов с алкилмеркапто-<sup>(1,2)</sup> или алкокси-группой <sup>(2)</sup> при среднем углеродном атоме полиметиновой цепи (I) почти совершенно не изучены.

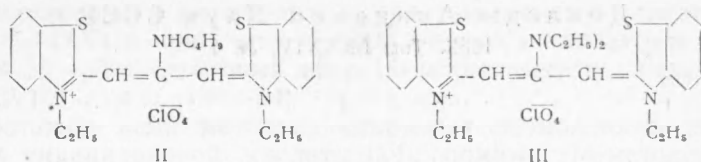


$A = SR_1$  или  $OR_1$ ;  $Y, Y' = O, S, Se, C(R)_2$  и т. п.;  $R, R'$  и  $R_1$  — алкильные группы.

Можно было предполагать, что в этих красителях RO- или RS-группа, так же как и в четвертичных солях алкокси-<sup>(3,4)</sup> и алкилмеркаптоалкенильных <sup>(5)</sup> производных гетероциклических оснований, обладает значительной подвижностью.

В связи с этим нами было исследовано действие на некоторые 9-алокси- и 9-метилмеркаптотиакарбоцианины первичных и вторичных аминов. При нагревании 3,3'-диэтил-9-метокситиакарбоцианиниодида (I;  $Y, Y' = S; R, R' = C_2H_5; A = OCH_3; X = J$ ) с избытком *n*-бутиламина, бензиламина, циклогексиламина, диэтиламина или пиперидина (10—50 мол. на 1 моль красителя) в спиртовом растворе окраска последнего быстро переходила из красной в желто-оранжевую. После отгонки в вакууме избытка амина удалось выделить с хорошими выходами легко кристаллизующиеся оранжевые солеобразные красители со свойствами цианинов. Продукты реакции с вторичными аминами оказались устойчивыми к едким щелочам при обычной температуре; соединения же, полученные с первичными аминами, при этом переходили в основания, растворимые в бензоле и других неполярных растворителях, с бледножелтой окраской, а при действии кислот снова образовывали исходные красители.

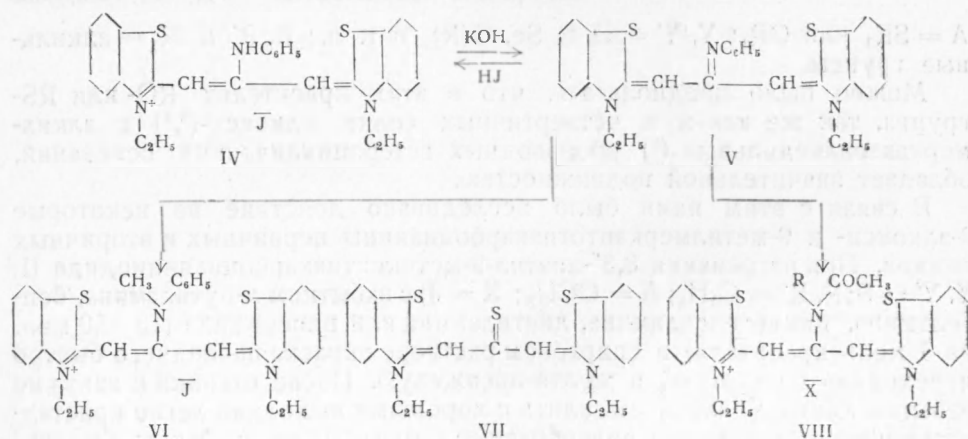
Эти свойства полученных красителей и результаты их элементарных анализов показывают, что они представляют собой ранее не описанные тиакарбоцианины, содержащие в 9-положении замещенную амино-группу, например II (выход 92% от теоретического; т. пл. 177—178°) и III (выход ~ 54% от теоретического; т. пл. 185—186°).



Аналогично протекает реакция в случае 3,3'-диэтил-9-этоксипиридина и 3,3'-диметил-9-метокси-производных.

Еще легче реагирует с алифатическими первичными и вторичными аминами 3,3'-диэтил-9-метилмеркаптотиакарбоцианинидид. В кипящем спиртовом растворе образование 9-бутиламино- (II) или 9-пиперидинотиакарбоцианина из этого красителя заканчивается через 15—20 мин. Реакция между 3,3'-диэтил-9-метилмеркаптотиакарбоцианинидидом и анилином, очевидно в связи с меньшей основностью последнего, протекает значительно медленнее и более сложно. При нагревании этого красителя с 30 мол. анилина при 95—100° окраска смеси через 15—20 час. переходит из фиолетовой в коричневатокрасную. Из реакционной массы нам удалось выделить 3 новых вещества.

Исследование свойств этих соединений и результаты их элементарных анализов показали, что они представляют собой 3,3'-диэтил-9-фениламинотиакарбоцианинидид (IV, выход 49% от теоретического; т. пл. 237°), анил 1,3-бис-(3'-этилбензтиазолинилиден-2')-пропанон (2) (V, выход ~13% от теоретического; т. пл. 175°) и 1,3-бис-(3'-этилбензтиазолинилиден-2')-пропантione (2) (VII, т. пл. при медленном нагревании 273—275°) (ср. (6)). Краситель IV при действии едких щелочей переходит в анил V, который при подкислении вновь превращается в 3,3'-диэтил-9-фениламинотиакарбоцианинидид. Анил V также легко реагирует с диметилсульфатом или хлористым ацетилем (в бензоле), причем образуются соответственно 9-фенилметиламино- и 9-ацетилфениламинотиакарбоцианины (VI и VIII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).



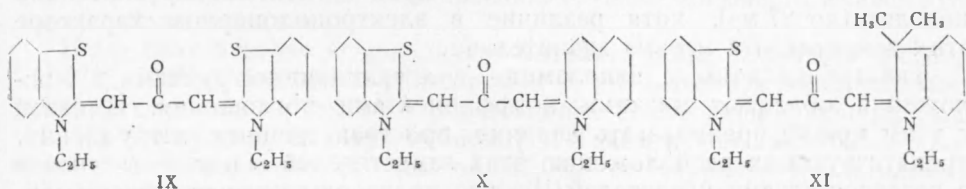
Большинство 9-моноалкиламинотиакарбоцианинов также легко ацетируется с образованием красителей строения VIII (R = алкил) (например, уксусным ангидридом в пиридине в присутствии триэтиламина). 1,3-бис-(3'-этилбензтиазолинилиден-2')-пропантione (2) (VII) при нагревании с диметилсульфатом гладко переходит в 9-метилмеркаптотиакарбоцианин (I; A = SCH<sub>3</sub>, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), что доказывает его строение\*.

\* Уже после окончания экспериментальной части данной работы мы ознакомились с патентом Брукера и Уайта (6), в котором указывается на получение подобных тиокетонов (действием едких или сернистых щелочей на мезо-RS-карбоцианины) и на способность их к алкилированию.

Таким образом, вышеописанные реакции замещения алкокси- и алкилмеркапто-группы в красителях I ( $Y, Y' = S$ ), очевидно, носят достаточно общий характер и позволяют получать ранее неизвестные 9-алкиламино-, 9-диалкиламино- и 9-ариламинотиакарбоцианины.

При нагревании 3,3'-диэтил-9-метокситиакарбоцианиниодида в спиртовом растворе с 5 мол. пиперидина, наряду с красителем, содержащим в 9-положении остаток этого основания, нами было получено желтое кристаллическое вещество с т. пл. 259—260° состава  $C_{21}H_{20}ON_2S_2$ , которое растворялось в бензоле и эфире. При применении 1,5 мол. пиперидина на 1 моль красителя это вещество являлось основным продуктом реакции. При нагревании желтого вещества с диметилсульфатом вновь происходило образование 3,3'-диэтил-9-метокситиакарбоцианина, а с диэтилсульфатом получалось соответствующее 9-этокси-производное. Эти свойства желтого вещества показывают, что оно представляет собой 1,3-бис-(3'-этилбензтиазолиниден-2')-пропанон (2) (IX).

В связи с этим нами было исследовано взаимодействие иодидов мезо-алкоксикарбоцианинов с третичными аминами. Оказалось, что при коротком нагревании подобных красителей с пиридином (также хинолином, 2-метилбензтиазолом или триэтиламино) происходит отщепление иодистого алкила и образуются с почти количественными выходами соответствующие 1,3-дизамещенные пропаноны, например IX, X и XI.



3,3'-диэтил-9-метилмеркаптотиакарбоцианиниодид при кипячении с пиридином также переходит в тион VII, но этот процесс протекает более медленно.

Таким образом, в мезо-алкокси- и алкилмеркаптокарбоцианинах связи кислорода и серы сильно ослаблены и с полиметиновой цепью, и с алкильной группой, что, очевидно, связано с электронными смещениями от этих атомов в направлении гетероциклических остатков (ср. (7)). При этом связь с алкильной группой сильнее ослаблена у кислорода, а с полиметиновой цепью — у серы.

Максимумы поглощения этилатов полученных мезо-замещенных тиакарбоцианинов ( $I; Y, Y' = S; R, R' = C_2H_5$ ), а также некоторых других красителей этой группы, приведены в табл. 1 (в  $C_2H_5OH$ ).

Таблица 1

Заместитель в 9-положении	$\lambda_{\text{макс}}$ в м $\mu$	Сдвиг макс. поглощ. в м $\mu$	Заместитель в 9-положении	$\lambda_{\text{макс}}$ в м $\mu$	Сдвиг макс. поглощ. в м $\mu$
H . . . . .	557	—	$CH_3S$ . . . . .	581; 540	(+24; -17)
$CH_3$ . . . . .	543	-14	$C_6H_5N(CH_3)$ . . . . .	497	-60
$CH_3O$ . . . . .	495	-62	$C_6H_5N(COCH_3)$ . . . . .	564	+7
$C_6H_5NH$ . . . . .	501	-56	$C_6H_5CH_2N(COCH_3)$ . . . . .	566	+9
$C_6H_5CH_2NH$ . . . . .	474	-83	$n-C_4H_9N(COCH_3)$ . . . . .	567	+10
$n-C_4H_9NH$ . . . . .	470	-87	$C_5H_{10}N$ . . . . .	478	-79
$C_6H_{11}NH$ . . . . .	469	-88			
$(C_2H_5)_2N$ . . . . .	468	-89			

Эти данные показывают, что по мере повышения электронодонорного характера заместителя в 9-положении максимум поглощения тиакарбоцианинов резко смещается в коротковолновую часть спектра.

В соответствии с этим в наиболее коротковолновой области поглощают 9-алкиламино- и диалкиламино-производные; по сравнению с ними максимумы поглощения 9-фениламино- и метилфениламино-замещенных заметно смещены в длинноволновую часть спектра. При ацилировании же алкил- или ариламино-группы происходит резкое углубление окраски и максимум поглощения получаемых красителей лежит даже в несколько более длинноволновой области, чем у незамещенного в цепи тиакарбоцианина.

Повышение окраски тиакарбоцианинов при вступлении электронодонорных групп в мезо-положение полиметиновой цепи, очевидно, связано с образованием в молекуле красителя 3-го положительно заряженного центра. Это предположение, высказанное А. И. Киприановым и Н. Е. Григорьевой<sup>(8)</sup> при обсуждении окраски мезо-метилтиакарбоцианинов, полностью подтверждается вышеприведенными данными. Как известно, аналогичные явления наблюдаются также в ряду ди- и трифенилметановых красителей (повышение окраски при переходе от малахитового зеленого к кристаллическому фиолетовому и от солей гидрола Михлера к аурамину<sup>(9,10)</sup>). Следует отметить, что при переходе от 9-алкокси- к 9-алкиламино- или диалкиламинотиакарбоцианинам наблюдаемый гипсохромный сдвиг максимума поглощения сравнительно невелик (до 27 м $\mu$ ), хотя различие в электронодонорном характере этих заместителей весьма значительно.

Тиакарбоцианины с алкиламино- и диалкиламино-группами в 9-положении обладают низкими коэффициентами поглощения. В связи с этим можно предполагать наличие пространственных затруднений, препятствующих расположению этих заместителей в одной плоскости с гетероостатками красителей<sup>(11)</sup>, что подтверждается пространственными моделями. Ввиду этого электронное взаимодействие атома азота аминогруппы с полиметиновой цепью в исследованных красителях, повидимому, понижено, чем и объясняется их относительно глубокая окраска (сдвиги максимумов поглощения при вступлении аминогруппы 83—89 м $\mu$  против 200 м $\mu$  в случае аурамина).

Всесоюзный научно-исследовательский  
кинофотоинститут

Поступило  
3 IV 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Gevaert Photo-Prod. N. V., Франц. пат. 884657; Ilford Ltd., Пат. США 2397013 и 2397014; Kodak Ltd., Брит. пат. 613458. <sup>2</sup> Gevaert Photo-Prod. N. V., Брит. пат. 633824. <sup>3</sup> Н. Н. Свешников, А. Ф. Вомпе, И. И. Левкоев и Р. А. Герштейн, Авт. свид. 89025. <sup>4</sup> Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев, М. В. Дейчмейстер и А. Ф. Вомпе, Авт. свид. 92159. <sup>5</sup> I. G. Farbenindustrie A.-G., Франц. пат. 877225 и 879306. <sup>6</sup> E. Kodak Co., Пат. США 2520358 (С. А., 45, 3274 (1951)). <sup>7</sup> А. Ф. Вомпе, Н. Ф. Турицына и И. И. Левкоев, ДАН, 65, 839 (1949). <sup>8</sup> А. И. Киприанов и Н. Е. Григорьева, Тр. ХГУ, 3, 53 (1937). <sup>9</sup> G. N. Lewis and M. Calvin, Chem. Rev., 25, 273 (1939). <sup>10</sup> W. König u. W. Regner, Ber., 63, 2823 (1930). <sup>11</sup> А. И. Киприанов и И. К. Ушенко, ЖОХ, 20, 134 (1950).