

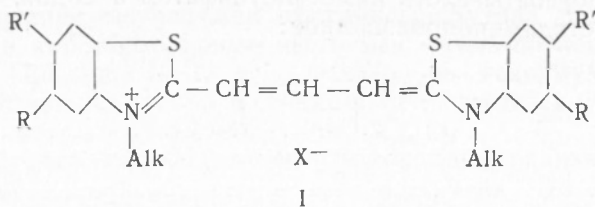
Действительный член АН УССР А. И. КИПРИАНОВ и И. Н. ЖМУРОВА

**КОПЛАНАРНОСТЬ С БЕНЗОЛЬНЫМ КОЛЬЦОМ
ДИМЕТИЛАМИНОГРУППЫ И ЕЕ АУКСОХРОМНОЕ ДЕЙСТВИЕ**

И. И. Левкоев с сотр. еще в 1940 г. наблюдал, что максимум поглощения цианинового красителя, содержащего диалкиламиногруппы в бензольных кольцах, испытывает сильное смещение в сторону коротких волн, если в орто-положения к аминогруппам ввести атомы хлора, которые, как известно, сами по себе на поглощение цианиновых красителей влияют очень мало. Аналогичное действие оказывают и другие заместители, стоящие в орто-положении к диалкиламиногруппе (1). То обстоятельство, что в отношении незамещенных аминогрупп, а также моноалкиламиногрупп подобных эффектов не наблюдается, привело И. И. Левкоева к заключению, что мы имеем здесь дело с пространственным влиянием заместителей, выводящих диалкиламиногруппу из плоскости бензольного кольца (2).

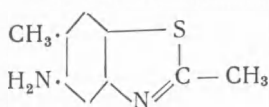
Поскольку указанные наблюдения относились преимущественно к заместителям полярного характера, где трудно отделить пространственные влияния от электронных, мы решили исследовать замеченное И. И. Левкоевым явление на таких цианиновых красителях, в которых в орто-положениях к аминогруппе находились бы углеводородные радикалы.

С этой целью мы синтезировали несколько новых тиакарбоцианинов общей формулы:



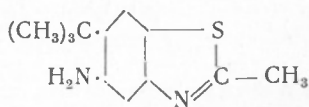
где R' = CH₃ или C(CH₃)₃; R = NH₂, NHCOCH₃ или N(CH₃)₂; Alk = CH₃ или C₂H₅.

Для получения этих красителей были синтезированы два производных бензтиазола: 2,6-диметил-5-аминобензтиазол (II) и 2-метил-5-амино-6-третичнобутилбензтиазол (III):



т. пл. 141—143°

II

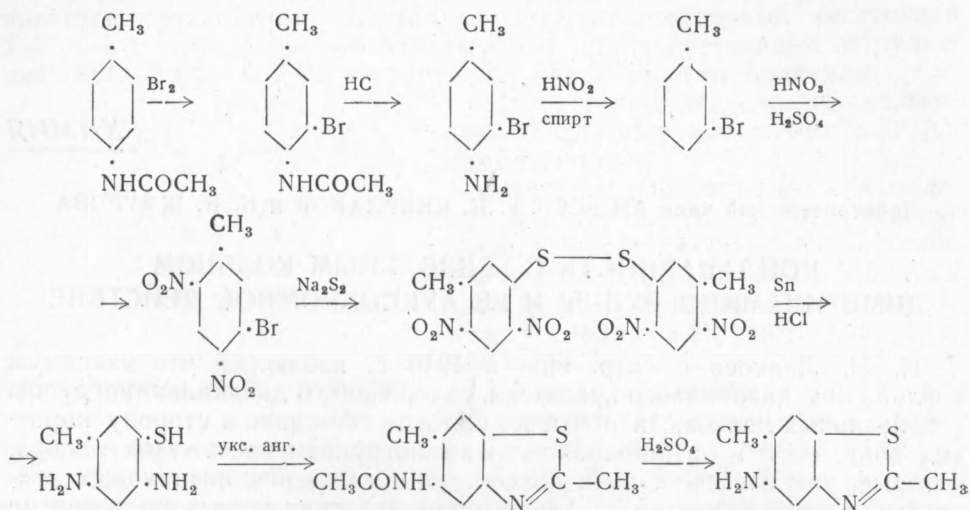


т. пл. 126—127°

III

Препарат II описан в одном из патентов (3), но строение его не было авторами патента доказано; препарат III до сих пор известен не был.

Оба основания были получены нами одним и тем же путем по следующей схеме (для 2,6-диметил-5-аминобензтриазола):

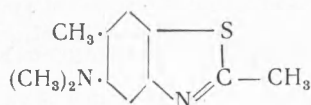


Из ацетильного производного основания II действием этилового эфира *n*-толуолсульфокислоты была получена четвертичная соль, а из нее с орто-муравьиным эфиром в пиридине — тиакарбоцианин формулы I с $R = \text{NHCOCH}_3$, $R' = \text{CH}_3$, $\text{Alk} = \text{C}_2\text{H}_5$. Аналогичным способом из ацетильного производного основания III был получен тиакарбоцианин с $R = \text{NHCOCH}_3$, $R' = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ и $\text{Alk} = \text{CH}_3$.

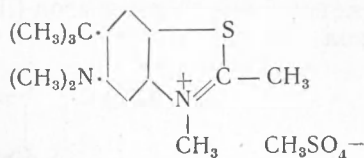
Оба красителя очищались хроматографированием их растворов в хлороформе на окиси алюминия. Выход первого красителя равнялся 9%, второго 5% от теории на четвертичную соль.

Из обоих красителей нагреванием с 20% серной кислотой были удалены ацетильные группы и после нейтрализации раствора аммиаком выделены красители с $R = \text{NH}_2$.

Для получения алкилированных в аминных группах красителей основание II обрабатывалось диметилсульфатом и содой, причем было получено диметиламинопроизводное:



Пикрат этого основания имеет т. пл. 188—189°. Основание дальнейшим нагреванием с диметилсульфатом превращалось в четвертичную соль. Основание III действием диметилсульфата прямо превращалось в четвертичную соль диметиламинопроизводного:



Из той и другой четвертичной соли при нагревании с орто-муравьиным эфиром в пиридине были получены и очищены хроматографи-

рованием тиакарбоцианины формулы I с $R=N(CH_3)_2$, $Alk=CH_3$, $R'=CH_3$ и $(CH_3)_3C$. Оба красителя представляют собой аморфные порошки. Их выхода 7 и 8% от теорини.

В табл. 1 приведены максимумы поглощения и молекулярные экстинкции полученных нами красителей вместе с соответствующими величинами для более простых, уже известных красителей (№№ 1, 2, 3, 6, 9, 12).

Таблица 1

№ п/п	R	R'	Alk	$\lambda_{\text{макс}}$ в м μ	$\epsilon_{\text{макс}} \cdot 10^{-4}$
1	H	H	C ₂ H ₅	558	16,5
2	H	CH ₃	C ₂ H ₅	563	14,5
3	NH ₂	H	C ₂ H ₅	598	
4	NH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	594	
5	NH ₂	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	592	
6	NHCOCH ₃	H	C ₂ H ₅	575	
7	NHCOCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	575	
8	NHCOCH ₃	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	568	
9	N(CH ₃) ₂	H	C ₂ H ₅	608	8,2
10	N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	575	10,1
11	N(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	570	14,1
12	$\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$	H	C ₂ H ₅	558	16,4

Как видно из таблицы, аминогруппа сама по себе очень сильно смещает максимум поглощения тиакарбоцианина в длинноволновую область. Введение в орто-положения метильных или третичнобутильных радикалов мало влияет на положение максимума поглощения. Точно так же мало влияют на поглощение метильные или третичнобутильные группы в орто-положении к ацетиламиногруппам. Совершенно иная картина наблюдается с диметиламиногруппами. При замене водородных атомов в орто-положении к диметиламиногруппам на метилы максимум поглощения перемещается на 33 м μ в коротковолновую часть спектра, при замене водородных атомов на третичнобутильные радикалы — на 38 м μ . Интересно, что одновременно изменяется и экстинкция этих красителей. Сама по себе диметиламиногруппа резко снижает экстинкцию тиакарбоцианина (препарат № 9). При введении в орто-положение метила или третичного бутила одновременно со смещением в коротковолновую часть максимума поглощения экстинкция растет. Препарат № 11 и по положению максимума поглощения, и по величине молекулярной экстинкции приближается к препарату № 2, вовсе не содержащему аминогруппы.

Таким образом, объемистые углеводородные радикалы исключают влияние диметиламиногруппы на цвет красителя, что связано, несомненно, с выведением ее из плоскости бензольного кольца (4).

Влияние пространственных затруднений подобно влиянию образования соли по аминной группе, связывающей электронную пару атома азота (препарат № 12).

Институт органической химии
Академии наук УССР

Поступило
29 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников, И. Н. Горбачева и А. Ф. Вомпе, Тр. НИКФИ, в. 7, 29 (1944). ² И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников и Н. С. Барвынь, ДАН, 85, № 4 (1952). ³ Agfa Corp., Ам. пат. 2066967, С. 11, 4275 (1937). ⁴ А. И. Киприанов и И. К. Ушенко, Изв. АН СССР, ОХН, 492 (1950).