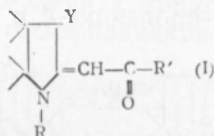


Н. Н. СВЕШНИКОВ, И. И. ЛЕВКОЕВ, А. Ф. ВОМПЕ и Б. С. ПОРТНАЯ

**О ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЦИЛМЕТИЛЕНОВЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ
ОСНОВАНИЙ С АЛКИЛИРУЮЩИМИ СРЕДСТВАМИ
И ОБ ИХ РЕАКЦИЯХ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 13 XI 1952)

Реакции ацилметиленовых производных N-замещенных гетероциклических оснований (I) почти совершенно не изучены.



R и R' — углеводородный остаток или H(R'); Y — S, Se, C(CH₃)₂, —CH=CH—. Между тем, можно предполагать, что наличие в этих соединениях системы сопряженных связей должно сообщать им значительную реакционную способность.

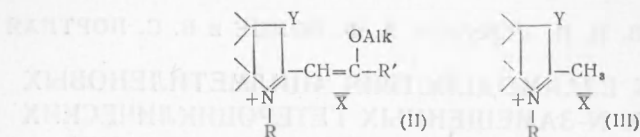
В связи с этим нами было исследовано взаимодействие ацилметиленовых производных с алкилирующими средствами. При непродолжительном нагревании равномолекулярной смеси 3-этил-2-формилметилбензтиазолина и диметилсульфата на водяной бане реакционная масса расплавлялась, а затем быстро застывала в сплошную массу кристаллов. Совершенно аналогично протекала реакция с 3-этил-2-ацетилметилбензтиазолином и его селеновым аналогом.

При дальнейшем исследовании оказалось, что эта реакция имеет общий характер и протекает с различными ацилметиленовыми производными и разнообразными алкилирующими средствами (галоидные алкилы, эфиры ароматических сульфокислот, диалкилсульфаты (1)).

Исследование полученных веществ показало, что они обладают характером четвертичных солей — в большинстве случаев растворимы в воде и спирте, трудно в ацетоне, нерастворимы в эфире и содержат ионогенный кислотный остаток (продукт присоединения диметилсульфата к 3-этил-2-формилметилбензтиазолину — розоватые кристаллы с т. пл. 142—144°. Выход почти количественный. Найдено %: N 4,33; 4,20; C₁₃H₁₇O₅NS₂ вычислено %: N 4,23). В водных растворах эти соли легко гидролизуются, особенно при нагревании или в присутствии третичных аминов, например пиридина, с выделением исходных ацилметиленовых производных. При дальнейшем изучении полученных солей оказалось, что они являются в высшей степени реакционноспособными соединениями. Так, при взаимодействии с первичными и вторичными аминами в спиртовых растворах (бутиламином, диэтиламином, бензиламином, пиперидином и др.) были выделены в виде хорошо кристаллизующихся иодидов или перхлоратов новые соединения, элементарный состав которых с несомненностью указывал на реакцию замещения алкоксигруппы остатком амина.

Исключительно легко протекало взаимодействие четвертичных солей ацилметиленовых замещенных с сернистыми щелочами. При этом были получены с высокими выходами известные тиацилметиленовые производные (2).

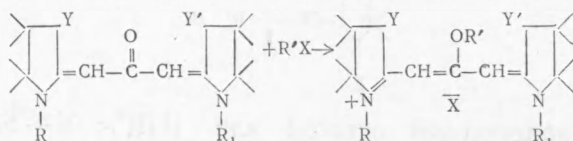
Описанные превращения навели нас на мысль о том, что продуктам присоединения алкилирующих средств к ацилметиленовым соединениям можно приписать строение четвертичных солей β -алкоксиалкенильных производных гетероциклических оснований (II):



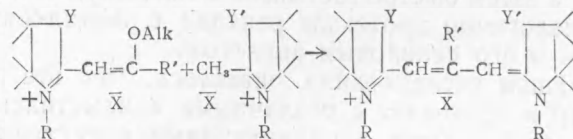
где R и R' — углеводородный остаток или H(R'); Y — S, Se, C(CH₃)₂, —CH=CH—; X — анион.

Таким образом, благодаря наличию сопряженной цепи атомов в ацилметиленовых производных реакция алкилирования направляется не на кольцевой атом азота, а на карбонильный кислород.

Интересно, что совершенно так же протекает алкилирование ди-(N-алкилбензтиазолил-2')-пропанона-2 и его аналогов (3):

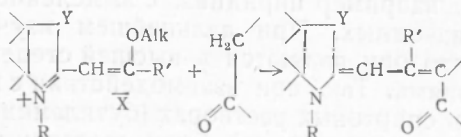


Значительная подвижность алкокси групп в четвертичных солях (II) была использована нами в дальнейшем для синтеза различных полиметиновых красителей. Конденсацией этих соединений с четвертичными солями различных гетероциклических оснований, содержащих активную метиленовую группу, был получен ряд симметричных и несимметричных карбоцианиновых красителей:



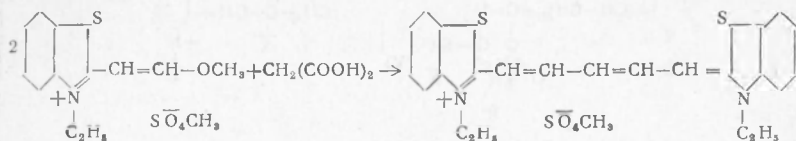
Эти реакции проводились при нагревании смеси исходных веществ в растворах спиртов в присутствии триэтиламина (4). Необходимо отметить, что полученные по этому способу карбоцианиновые красители отличаются высокой степенью чистоты, что особенно важно в случае синтеза соединений несимметричного строения.

Аналогично протекало взаимодействие четвертичных солей (II) с различными кетометиленовыми соединениями, содержащими активные метиленовые группы (5)*:

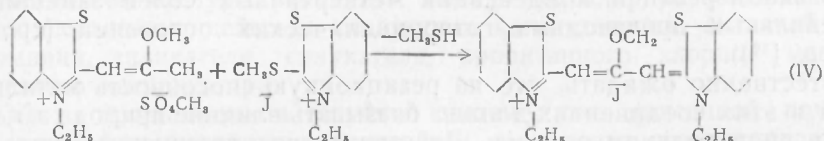


* Когда настоящая работа была уже окончена, мы ознакомились с рефератом статьи Ван-Дормеля о синтезе мероцианина — производного пиримидазолон — из четвертичной соли β -алкоксивинилбензселеназола без указания способа ее получения (6).

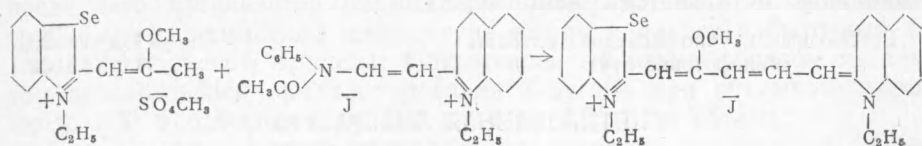
Частным случаем этой реакции является конденсация четвертичных солей β -алкоксипропенильных производных гетероциклических оснований с малоновыми кислотами (при нагревании в пиридиновом растворе) с образованием дикарбоцианиновых красителей (⁷), например:



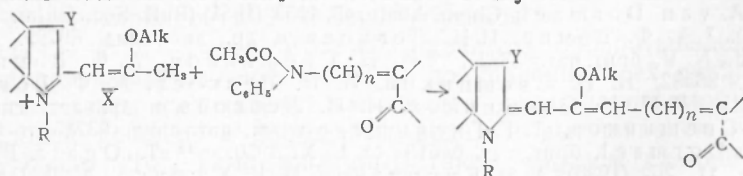
Из сопоставления строения четвертичных солей 2-метилзамещенных (III) и β -алкоксипропенилзамещенных (II) ($R' = CH_3$) гетероциклических оснований следует, что они связаны отношениями винилологии. На основании этого можно было ожидать, что метильные группы в соединениях (II) ($R' = CH_3$) также будут проявлять склонность к различного рода конденсациям. Правильность этого предположения была доказана нами на ряде различных превращений. Так например, при взаимодействии этилметилсульфата 2-(β -метоксипропенил)-бензтиазола с иодэтилатом 2-метилмеркаптобензтиазола (в растворе абсолютного этилового спирта при нагревании с триэтиламином) легко был получен 9-метоксизамещенный тиакробоцианин (IV):



При помощи этой реакции был синтезирован ряд симметричных, а также несимметричных карбоцианинов с алкоксигруппами в мезоположении (ср. (⁸)). Далее конденсацией солей общего строения (II) ($R' = CH_3$) с четвертичными солями β -алкокси- или β -ацетанилиновинильных замещенных гетероциклических оснований (в условиях предыдущей реакции) были получены различные β -алкоксизамещенные дикарбоцианиновые красители симметричного и несимметричного строения (⁹), например:



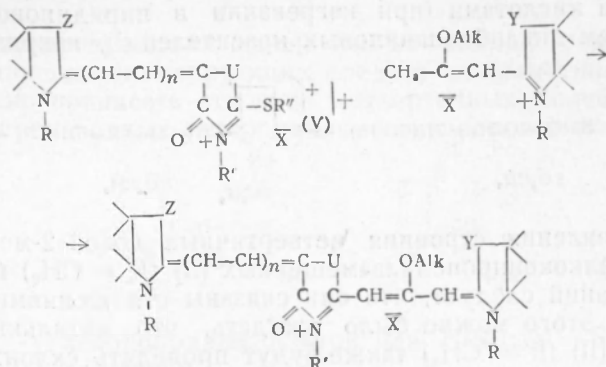
Совершенно аналогичным образом при взаимодействии солей β -алкоксипропенильных замещенных с ацетанилинометиленовыми производными различных кетометиленовых соединений или их виниленовыми гомологами был синтезирован ряд представителей мероцианиновых красителей, содержащих алкоксигруппы в полиметиновой цепи (¹⁰) (ср. (⁸)). Реакция протекает по следующей общей схеме:



$$n = 1, 3, 5.$$

В дальнейшем при помощи этой реакции нам удалось получить более сложные полиметиновые красители. Так например, при взаимодействии четвертичных солей мероцианиновых красителей (V) с солями

строения (II) ($R' = CH_3$) были получены представители трехядерных красителей, так называемых родакарбоцианинов (¹¹):



R, R', R'' — углеводородные остатки; Z — $O, S, Se, C(CH_3)_2, -CH=CH-$ и т. д.; U — $S, N-Alk$; $n = 0, 1, 2$.

Изученные превращения солей строения (II) ($R' = CH_3$) с участием метильной группы по существу являются частным случаем мало исследованной реакции конденсации четвертичных солей замещенных пропенильных производных гетероциклических оснований (ср., например, (¹²)).

Естественно ожидать, что на реакционную способность метильных групп в этих соединениях должна оказывать влияние природа заместителя в пропенильном остатке. Действительно, полученные нами четвертичные соли β -амино- и β -диалкиламинопропенильных производных гетероциклических оснований, в отличие от солей строения (II) ($R' = CH_3$), оказались весьма мало реакционноспособными. Можно думать, что вступление в пропенильный радикал электроотрицательных групп должно заметно усиливать склонность к аналогичным конденсациям.

Следует отметить, что в описанных выше алкоксизамещенных цианинах алкоксильные группы могут быть заменены на иные функциональные остатки (см., например, (³)).

Всесоюзный научно-исследовательский
кинофотоинститут

Поступило
11 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Вомпе, Н. Н. Свешников и др., авт. свид. 93461; Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев, авт. свид. 93507.
- ² Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев, авт. свид. 94287.
- ³ Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев и др., ДАН, **84**, 733 (1952); Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев, А. Ф. Вомпе, авт. свид. 94257.
- ⁴ Н. Н. Свешников, А. Ф. Вомпе и др., авт. свид. 93460 от 11 III 1950; ср. Gevaert Photo-Prod., N. V., брит. пат., 637815 от 24 V 1950; И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников и др., авт. свид. 93374.
- ⁵ Н. Н. Свешников, А. Ф. Вомпе и др., авт. свид. 89025; Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев, и др., авт. свид. 92159.
- ⁶ A. van Dormael, Chem. Abstr., **45**, 4153 (1951) (Bull. Soc. Chim. Belge, **58**, 167 (1949)).
- ⁷ А. Ф. Вомпе, И. И. Левкоев и др., авт. свид. 89799.
- ⁸ Gevaert Photo-Prod., N. V., брит. пат. 633824.
- ⁹ Н. Н. Свешников, А. Ф. Вомпе и др., авт. свид. 93582; Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев, А. Ф. Вомпе, авт. свид. 93341.
- ¹⁰ Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев и др., авт. свид. 94274.
- ¹¹ Н. Н. Свешников, Т. Г. Гневыхева и др., авт. свид. 93725 от 19 V 1950; ср. A. van Dormael, брит. пат. 646137 от 15 XI 1950.
- ¹² T. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, **11**, 262 (1936); А. И. Киприанов, И. К. Ущенко, А. Л. Гершунс, ЖОХ, **14**, 865 (1944); Kodak Ltd, брит. пат. 613458; J. D. Kendall и др., ам. пат., 2455420; Gevaert Photo-Prod., N. V., франц. пат. 929969.