

## SUMMARY

Synthesis of heterocyclic bases of 7-halogen-9-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroacridines and their monoquaternary salts on whose basis cyanines dyes have been received.

The study of visible spectres of cyanines absorption has shown that in any case one can observe close meanings of maxima of their absorption bands, which is connected with the violation of chromophores flatness stipulated by the divergence from the flat disposition of hydrated fragment of tetrahydroacridines skeleton.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Тои Ясуо, Исагава Какудзо, Фусидзаки Ясабуру. Изучение производных о-аминобензофенолов. II. Реакции 2-амино-5-хлорбензофенола с ароматическими кетонами // J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. 1968. V. 89. N 11. P. 1096-1099. РЖ Хим. 1969. 13ИС339.
2. Вострова Л.Ж., Иванов Э.И., Басюк С.С., Высоцкая Л.Е., Гренадеров М.В., Арминская А.М. Синтез некоторых 2,4- и 2,4,6-замещенных хинолинов // Укр. хим. журнал. 1979. Т. 45. № 15. С. 156-158.
3. Роговик М.Й., Чернюк И.Н., Розум Ю.С., Пилогин Г.Т. Структура и спектры поглощения арилхинолиниевых солей в ультрафиолетовой области // Журн. общ. химии. 1964. Т. 34. Вып. 10. С. 3320-3326.
4. Катрицкий А.Р. Физические методы в химии гетероциклических соединений. М.: Химия, 1966. С. 596-597.

Поступило до Редакції 05.12.2000 р.

**І.Н. Чернюк, В.Є. Придан**

**Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича**

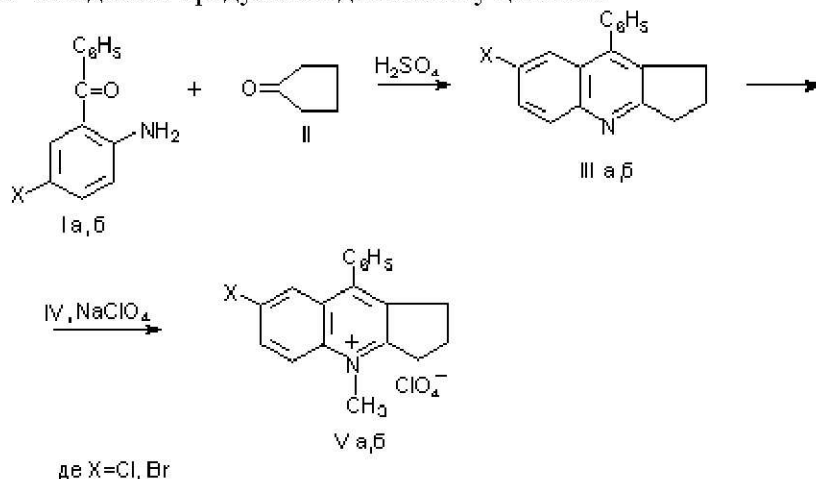
УДК 547.831+547.832.1

## СИНТЕЗ І ПЕРЕТВОРЕННЯ

### 7-ГАЛОГЕНО-4-ФЕНІЛ-1',2'-ДЕГІДРОЦИКЛОПЕНТАНА [V] ХІНОЛІНІВ

Реакція Фрідлендера [1,2], з допомогою якої стало можливим досить легко одержувати хінолін і його похідні, знайшла успішний розвиток в роботах [3-7]. Продовжуючи дослідження в цьому напрямку, ми поставили за мету здійснити синтез похідних хіноліну з подальшим перетворенням їх в ціанінові барвники і таким чином вивчити вплив будови похідних хіноліну на їх спектри поглинання.

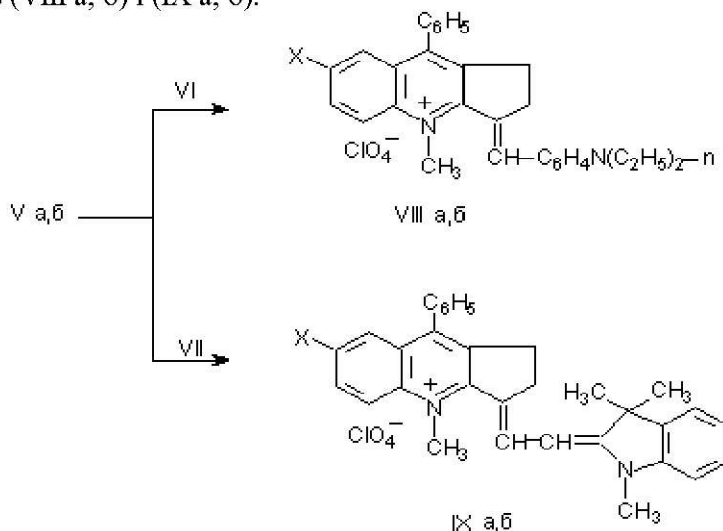
Використовуючи методику [7], нами були синтезовані перхлорати четвертинних солей (V а, б), які і послужили вихідними продуктами для синтезу ціанінів.



Послідовність низки перетворень виглядала наступним чином: 2-аміно-5-хлор(бром)-бензофенони (I а, б) конденсували з циклопентаном (II) при шестигодинному кип'ятінні у льодовій оцтовій кислоті в присутності сірчаної кислоти. Внаслідок цього були одержані 7-хлор(бром)-4-феніл-1',2'-дегідродіциклопента [в] хіноліни (III а, б). Синтезовані гетероциклічні основи (III а, б) метилювались по гетероатому азоту метиловим ефіром п-толуолсульфоїкислоти (IV)

і обробкою водним розчином перхлорату натрію були одержані перхлорати четвертинних солей (V а, б):

Атоми водню метиленових груп (V а, б), що знаходяться по сусідству до четвертинного атома азоту під його електрофільною дією виявляють рухомість в ціаніновій конденсації з п-диетиламінобензальдегідом (VI) та 1,3,3-триметил-2-формілметиліндоліном (VII) з утворенням ціанінових барвників (VIII а, б) і (IX а, б).



Вивчення видимих спектрів поглинання (VIII а, б) показало, що їх максимуми знаходяться відповідно при 582 нм ( $\lg \epsilon$  4.72); 576 нм ( $\lg \epsilon$  4.42).

Порівняння цих значень з відповідними величинами максимумів смуг поглинання перхлоратів 4-(п-диетиламінобензаль)-7-хлор-9-феніл-10-метил-1,2,3,4-тетрагідроакридину (X а) і 4-(п-диетиламінобензаль)-7-бром-9-феніл-10-метил-1,2,3,4-тетрагідроакридину (X б) [8] показало, що у випадку (VII а) і (VII б) максимуми смуг поглинання зсунуті в довгохвильову область спектру відповідно на 28 і 26 нм.

В електронних спектрах поглинання (IX а) і (IX б) спостерігаються максимуми смуг поглинання при 618 нм ( $\lg \epsilon$  4.65) і 612 нм ( $\lg \epsilon$  4.52), які зсунуті в довгохвильову область на 70 нм у порівнянні з аналогічними барвниками 4-(1,3,3-триметиліндоліден-2-диметилціанін)-7-хлор(бром)-9-феніл-10-метил-1,2,3,4-тетрагідроакридину (IX а, б) [8].

Явище досить значного батохромного зсуву максимумів смуг поглинання в барвниках (VIII а, б) та (IX а, б) можна пояснити відсутністю конформаційної жорсткості у хромофорному ланцюгу внаслідок копланарності циклопентанового фрагменту, з'єднаного з ядром хіноліну порівняно з аналогічними барвниками (X а, б) і (XI а, б), які містять неплоский фрагмент тетрагідроакридинового скелету.

В УФ-спектрах поглинання гетероциклічних основ (III а, б) було виявлено два максимуми: при 235 нм ( $\lg \epsilon$  3.09) і 328 нм ( $\lg \epsilon$  3.72), у випадку III а, та при 238 нм ( $\lg \epsilon$  3.11), 325 нм ( $\lg \epsilon$  3.82) у випадку III б, які характерні для хінолінових кілець [9]. Аналогічно два максимуми в смугах поглинання четвертинних солей (V а, б) спостерігаються при 238 нм ( $\lg \epsilon$  3.12) і 328 нм ( $\lg \epsilon$  3.74). В ІЧ спектрах (V а, б) із шести характерних смуг [10] хінолінового кільця виявлено три смуги: перша – при  $1590 \text{ см}^{-1}$ , друга – при  $1560 \text{ см}^{-1}$ , четверта – при  $1530 \text{ см}^{-1}$ .

#### Експериментальна частина

Електронні спектри поглинання знімали на спектрофотометрі СФ-26 у спиртовому розчині для (III а, б) і (V а, б) при концентрації  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а для (VIII а, б) і (IX а, б) при концентрації  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. ІЧ спектри знімали у вазеліновому маслі на ИКС-29.

**4-феніл-6-хлор-1',2'-дегідроциклопента[ε]хінолін (III а).** Суміш 0.72 г (0.003 моль) сполуки (I а) і 0.25 г сполуки (II) (0.0032 моль) в 25 мл льодової оцтової кислоти в присутності двох крапель концентрованої сірчаної кислоти нагрівали на масляній бані 6 год. Реакційну суміш охолоджували і виливали в льодову воду. Випадав зелений смоляний осад, який розтирали в гексані і продукт кристалізували з етанолу. Одержували кристали світлокоричневого

кольору. Вихід 0.44 г (52 %). Т.пл. 154-157°C. Знайдено, %: N 4.76; Cl 12.65; C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ClN. Вирахувано, %: N 5.01; Cl 12.65.

**4-феніл-6-бром-1',2'-дегідродіциклопента[в]хінолін (III б)** одержували аналогічно (III а). Одержували кристали коричневого кольору. Вихід 0.48 г (50.4 %). Т.пл. 144-145°C (з етанолу). Знайдено, %: N 4.15; Br 24.54; C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>BrN. Вирахувано, %: N 4.32; Br 24.65.

**Перхлорат 1-метил-4-феніл-6-хлор-1',2'-дегідродіциклопента[в]хінолін (V а)**. Суміш 0.56 г (0,002 моль) сполуки (III а) і 0.37 г (0,002 моль) сполуки (IV) нагрівали при 150°C 30 хв. Одержаний продукт охолоджували, розчиняли в спирті і добавляли водний розчин перхлорату натрію. Випадав сірий осад, який фільтрували і кристалізували з етанолу. Одержували світлі кристали. Вихід 0.61 г (78%). Т.пл. 239-240°C. Знайдено, %: N 3.46; Cl 17.82; C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>. Вирахувано, %: N 3.54; Cl 17.99.

**Перхлорат 1-метил-4-феніл-6-бром-1',2'-дегідродіциклопента[в]хінолін (V б)**. Одержували аналогічно нагріванням еквімолярних кількостей (0.002 моль) III б і сполуки (IV). Четвертинну сіль переводили в перхлорат. Кристали світло-коричневого кольору. Вихід 0.66 г (78.1%). Т.пл. 228-229°C (з етанолу). Знайдено, %: N 3.18; Br 18.02; C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>BrClNO<sub>4</sub>. Вирахувано, %: N 3.18; Br 18.21.

**Перхлорат 1-метил-4-феніл-6-хлор-3'-(п-диетиламінобензаль)-1',2'-дегідродіциклопента[в]хінолін (VII а)**. Одержували нагріванням протягом 40 хв. суміші 0.39 г (0.002 моль) сполуки (V а) і 0.17 (0.001 г-моль) сполуки VI в розчині 15 мл оцтового ангідриду. Одержували кристали фіолетового кольору. Вихід 0.41 г (75.3%). Т.пл. 344-345°C (з етанолу). Знайдено, %: N 5.01; C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вирахувано, %: N 5.06.

**Перхлорат 1-метил-4-феніл-6-бром-3'-(п-диетиламінобензаль)-1',2'-дегідродіциклопента[в]хінолін (VII б)**. Одержували аналогічно нагріванням еквімолярної кількості сполук (V а) і (VI). Одержували кристали фіолетового кольору. Вихід 0.46 г (78%). Т.пл. 332°C (з етанолу). Знайдено, %: N 4.85; C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>BrClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вирахувано, %: N 4.68.

**Перхлорат 1-метил-4-феніл-6-хлор-3'-(1,3,3-триметиліндоліліден-2''-диметинціанін)-1',2'-дегідродіциклопента [в] хінолін (IX а)**. Одержували нагріванням протягом 30 хв. еквімолярних кількостей (0.001 моль) сполук (IX а) і (VII) в середовищі оцтового ангідриду. Одержували кристали червоного кольору. Вихід 0.41 г (70%). Т.пл. 320°C (з етанолу). Знайдено, %: N 4.52; C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вирахувано, %: N 4.76.

**Перхлорат 1-метил-4-феніл-6-бром-3'-(1,3,3-триметиліндоліліден-2''-диметинціанін)-1',2'-дегідродіциклопента[в]хінолін (IX б)**. Одержували аналогічно нагріванням еквімолярних (0,001 моль) кількостей сполук (V б) і (VII). Одержували кристали червоного кольору. Вихід 0.46 г (75%). Т.пл. 319°C (з етанолу). Знайдено, %: N 4.28; C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>BrClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вирахувано, %: N 4.50.

## РЕЗЮМЕ

*Проведено синтез 7-галогено-4-феніл-1',2'-дегідродіциклопента[в]хінолінів та їх четвертинних солей, які перетворені у ціанінові барвники.*

*Вивчення видимих спектрів поглинання ціанінів показало, що у випадку (VIII а,б) максимуми їх смуг поглинання виявляються в більш короткохвильовій області порівняно з ціанінами (IX а,б) на 36 нм. Це явище значної різниці у величинах пов'язане з різною довжиною ланцюгів сопряження їх хромофорів, копланарність яких зберігається завдяки площинному розташуванню гідратованого фрагменту 1',2'-дегідродіциклопента [в] хіноліну.*

## РЕЗЮМЕ

*Проведено синтез 7-галогено-4-феніл-1',2'-дегідродіциклопента[в]хінолінов и их четвертинных солей, которые превращены в цианиновые красители.*

*Изучение видимых спектров поглощения цианинов показало, что в случае (VIII а, б) максимумы их полос поглощения проявляются в более коротковолновой области по сравнению с цианінами (IX а, б) на 36 нм. Это явление значительной разницы в величинах максимумов полос поглощения красителей связано с различной длиной цепей сопряжения их хромофоров,*

копланарність яких зберігається завдяки плоскостному розположенню гідратованого фрагмента 1',2'-дегідроциклопента[в]хіноліна.

## SUMMARY

*Synthesis of 7-halogen-4-phenyl-1',2'-dehydrocyclopenta[b]quinolines and their monoquaternary salts transformed into cyanines dyes has been conducted.*

*The study of visible specters of cyanines absorbtion has shown that in case (VII a, b) the maxima of their absorbtion bands are revealed in a more short-band region as compared with cyanines (IX a, b) on 36 n.m. This phenomenon of a significant difference in values is connected with the length of conjugation chains of their chromophores whose flatness is preserved due to a flat disposition of hydrated fragment 1',2'-dehydrocyclopenta[b]quinolines.*

## ЛІТЕРАТУРА

1. Fridländer P. Ueber o-amidobenzaldehyd // Chem. Ber. 1882. Bd 15. S. 2572-2575.
2. А. Серрей. Справочник по органическим реакциям. М.: 1962, с. 256.
3. Bozsche W. Über tetrahydroacridin und eine neue acridin synthese // Chem. Ber. 1908. Bd. 41. S. 2203-2208.
4. Ардашев Б.А., Гайджурова В.П. Некоторые свойства азотистых гетероциклов, синтезированных из арилзамещенных аминов // Химия гетероциклич. соедин. 1968. № 1. С. 109-112.
5. Тои Ясуо, Исагава Какудзо, Фусидзаки Ясабуро. Изучение производных о-аминобензофенолов. II. Реакции 2-амино-5-хлорбензофенола с ароматическими кетонами // J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. 1968. V. 89, N 11. P. 1096-1099. РЖ Хим. 1969. 13ИС339.
6. Герищук А.Л., Пустовер П.Я. Получение и свойства 2-(2-хинолил-4-ариламина)хинолинов // Химия гетероцикл. соедин. 1975. № 7. С. 976-978.
7. Вострова Л.Ж., Иванов Э.И., Басюк С.С., Высоцкая Л.Е., Гренадеров М.В., Арминская А.М. Синтез некоторых 2,4- и 2,4,6-замещенных хинолинов // Укр. хим. журнал. 1979. Т. 45. № 15. С. 156-158.
8. Чернюк І.Н., Ягодинець П.І., Придан В.Є. Синтез і перетворення похідних 7-галогено-9-феніл-1,2,3,4-тетрагідроакридину // Наукові записки ТДПУ ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. 2001. Вип. 5. С. 9-12.
9. Роговик М.И., Чернюк И.Н., Розум Ю.С., Пилогин Г.Т. Строение и спектры поглощения арилхинолиниевых солей в ультрафиолетовой области // Жур. общ. химии. 1964. Т. 34. Вып. 10. С. 3320-3326.
10. Катрицкий А.Р. Физические методы в химии гетероциклических соединений. М.: Химия, 1966. С. 596-597.

Поступило до Редакції 05.12.2000 р.

## АНАЛІТИЧНА І ФІЗИЧНА ХІМІЯ

**М.І. Янчук, Р.М. Шандрюк, І.Д. Лучейко**

УДК 547.234.1:547.241:541.128

### **ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПІРИДИНІВ І N-ПІРИДИНОКСИДІВ В РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ТА ЇХ КАТАЛІТИЧНОЇ ЗДАТНОСТІ В РЕАКЦІЇ УТВОРЕННЯ ФОСФОРОВІСНИХ ТІОСЕМІКАРБАЗИДІВ**

Кількісні характеристики основних властивостей органічних каталізаторів, в тому числі в малополярних органічних розчинниках, мають важливе значення в інтерпретації їх каталітичної активності в реакціях нуклеофільного заміщення і нуклеофільного приєднання [1-4]. Дослідження основних властивостей ряду заміщених піридинів і N-піридиноксидів в середовищі органічних розчинників і розгляд залежності електронодонорної здатності від їх будови дозволило розширити ряд шкал основності органічних основ в неводних середовищах, в тому числі і шкалу основності, запропоновану Тафтом ( $pK_{\text{HВ}}$ ) [5-7]. При низькій основності у воді N-піридиноксиди є одними із найбільш сильних органічних основ в неполярних протоінертних середовищах.