

The conditions of synthesis of products of thiocyanatoarylation of diacrylates of tetramethylene and oxydiethylenglycoles including as one - 1-(2-thiocyanato-3-arylpropyonyloxy)-4-acryloiloxybutanes and 1-(2-thiocyanato-3-arylpropyonyloxy)-4-acryloyloxyethoxyethanes, and two unsaturated bonds - 1,4-bis(2-thiocyanato-3-arylpropyonyloxy)butanes and 1-[2-(2-thiocyanato-3-arylpropyonyloxy)ethoxy]-2-(2-thiocyanato-3-arylpropyonyloxy)ethanes are found. It is established, that the thiocyanatoarylation of such unsaturated systems in aqueous-acetonic solution limits by stage of formation of monoadducts.

ЛІТЕРАТУРА

1. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В. Реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии нуклеофилов // Усп. химии. 1994. Т. 63. № 3. С. 269-279.
2. Ганущак М., Обушак М. Каталітичні реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками // Праці наукового товариства ім. Шевченка. 1997. Т. 1. С. 224-235.
3. Горбовой П.М., Загричук Г.Я., Грищук Б.Д. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с диаллиловым эфиром в присутствии тиоцианато-нуклеофила. // Ж. общ. химии. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 809-811.
4. Карпьяк В.В., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И. Хлорарилрование аллилового спирта и его эфиров // Ж. орг. химии. 1994. Т. 30. Вып. 11. С. 1608-1615.
5. Грищук Б.Д., Климяк С.І., Кравченко М.П., Горбовий П.М., Загричук Г.Я., Москович Л.Ф. Синтез 2-тіоціанато-1-арил-3-аліл(тіо)пропанів та дослідження їх антимікробних властивостей. // Наукові записки ТДПУ ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. 1999. Вип. 3. С. 3-7.
6. Загричук Г.Я., Барановський В.С. Дослідження реакції аніонарилювання діалілоксиду і діалілсульфіду. // Тези доп. XVIII Української конференції з органічної хімії. Дніпропетровськ, 1998. С. 361.
7. Грищук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Реакции арилдиазоний тетрафтороборатов с N-аллилакриламидом в присутствии роданид-аниона. // Ж. общ. химии. 1999. Т. 69. Вып. 2. С. 283-285.
8. Горбовий П.М., Барановський В.С., Грищук Б.Д. Квантово-хімічне дослідження реакції тіоціанатоарилування діалілоксиду та тетраметилендіакрилату. // Наукові записки ТДПУ ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. 2000. Вип. 4. С. 15-18.
9. Домбровский А.В., Ганущак Н.И. Синтез некоторых 1,4-диарилбутадиенов прямым арилированием α -арилбутадиенов хлоридами арилдиазония // Ж. орг. химии. 1961. Т. 31. Вып. 6 С. 1896-1901.
10. Ганущак М.І., Венгржановський В.А., Думанський А.М., Домбровський А.В. Про взаємодію хлориду дифеніл-п,п'-бісдіазонію з 1-арилбутадієнами-1,3 // Доп. АН УРСР. 1969. С. 517-519.

Поступило до Редакції 30.11.2000 р.

І.Н. Чернюк, В.Є. Придан, П.І. Ягодинець

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

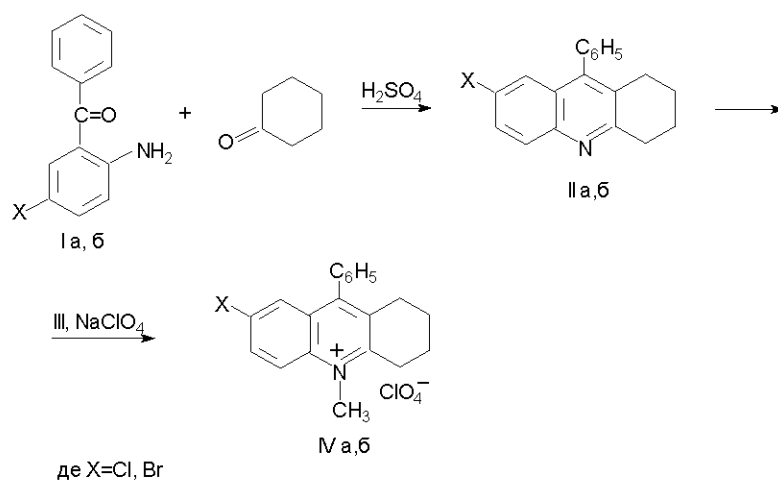
УДК 547.7.71.8:574.832.1

СИНТЕЗ І ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОХІДНИХ 7-ГАЛОГЕНО-9-ФЕНІЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГІДРОАКРИДИНІВ

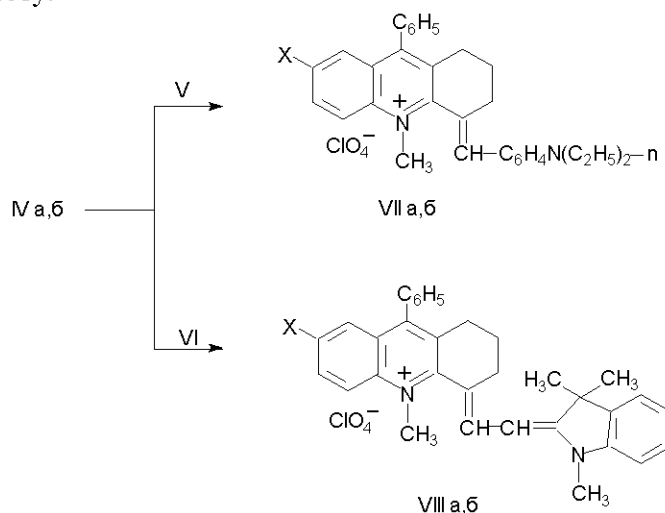
З метою вивчення впливу будови тетрагідроакридинового скелету, в положенні 7 якого знаходяться атоми хлору або бромів і в положенні 9 – фенільне ядро, на спектри поглинання ціанінових барвників, нами за методом [1, 2] були одержані перхлорати четвертинних солей (IV а, б).

Послідовність перетворень виглядала таким чином: 2-аміно-5-хлор(бром)бензофенони (I а, б) кип'ятили з циклогексаном в льодовій оцтовій кислоті в присутності концентрованої сірчаної

кислоти, в результаті чого були одержані 1-хлор(бром)-9-феніл-1,2,3,4-тетрагідроакридини (II а, б), при алкілуванні яких по гетероатому азоту метиловим ефіром п-толуолсульфокислоти (III) з наступною обробкою розчином перхлорату натрію, синтезовані солі (IV а, б).



Метиленова група в положенні 4 гідрогенізованого кільця четвертинних солей (IV а, б) виявилась активною в реакціях конденсації з п-диетиламінобензальдегідом (V) та 1,3,3-триметил-2-формілметилениндіолом (VI) в оцтовому ангідриді, що пов'язано з електрофільним впливом четвертинного атома азоту:



В результаті були одержані барвники (VII а, б) і (VIII а, б). Максимуми поглинання (VII а, б) у видимій області проявляються відповідно при 554 нм (I_{ge} 4.4) і 550 нм (I_{ge} 4.06). Незначну відмінність величин максимумів їх смуг поглинання можна пояснити порушенням площинного розташування гідратованого фрагменту тетрагідроакридинів, і логічно стверджувати, що він знаходиться у формі крісла.

Аналогічна картина спостерігається у випадку барвників (VIII а, б), максимуми смуг поглинання яких відповідно 548 нм (I_{ge} 4.52) і 552 нм (I_{ge} 4.48). Конформаційна жорсткість молекул ціанінових барвників приводить до порушення супряження у хромофорному ланцюгу. Вплив фенільного замісника в положенні 9 тетрагідроакридинового скелету виявляється малоєфективним і не впливає на спектри поглинання.

Нами були вивчені УФ спектри гетероциклічних основ (II а, б) та їх солей (IV а, б), в яких виявилось два характерних для хінолінового кільця максимуму поглинання [3] при 244 (I_{ge} 3.8) і 322 нм (I_{ge} 3.3). В ІЧ спектрах присутня низка смуг при 1670, 1590, 1560, 1530 cm^{-1} , які підтверджують наявність хінолінового фрагменту в скелеті тетрагідроакридину [4].

Експериментальна частина

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

7-хлор-9-феніл-1,2,3,4-тетрагідроакридин (II а). Суміш 0.72 г сполуки (I а) і 0.29 г циклогексанону в розчині 25 мл льодової оцтової кислоти з двома краплями концентрованої сірчаної кислоти нагрівали протягом 6 годин. Реакційну суміш охолоджували і виливали в льодову воду. Випадав зелений осад, який розтирали в гексані і кристалізували з етанолу. Вихід 0.44 г (49%), Т.пл. 149-150°C. Знайдено, %: Cl 11.71%; N 4.58; $C_{19}H_{16}ClN$. Вираховано, %: Cl 12.06; N 4.77.

7-бром-9-феніл-1,2,3,4-тетрагідроакридин (II б) одержували аналогічно з еквімолекулярних кількостей (I б) і циклогексанону. Вихід 0.53 г (52%). Т.пл. 140-141°C. Знайдено, %: Br 23.42; N 3.99; $C_{19}H_{16}BrN$. Вираховано, %: Br 23.62; N 4.14.

Перхлорат 10-метил-7хлор-9-феніл-1,2,3,4-тетрагідроакридину (IV а). Суміш 0.59 г сполуки (II а) і 0.37 г (III) нагрівали 30 хв. при 150°C і охолоджували. Осад розчиняли в спирті і обробляли розчином перхлорату натрію. Утворений осад фільтрували і кристалізували з етилового спирту. Вихід 0.57 г (70%). Т.пл. 225-226 °С. Знайдено, %: Cl 17.06; N 3.32; $C_{20}H_{19}Cl_2NO_4$. Вираховано, %: Cl 17.36; N 3.43.

Перхлорат 10-метил-7-бром-9-феніл-1,2,3,4-тетрагідроакридину (IV б). Одержували аналогічно з 0.69 г сполуки (II б) і 0.37 г (III). Вихід 0.72 г (80%). Т.пл. 213-214°C (з етанолу). Знайдено, %: N 3.13; $C_{20}H_{19}BrClNO_4$. Вираховано, %: N 3.09.

Перхлорат 4-(п-диетиламінобензаль)-7-хлор-9-феніл-10-метил-1,2,3,4-тетрагідроакридину (VII а). Суміш сполуки 0.41 г (III а) і 0.17 г (V) кип'ятили 40 хв. в 15 мл оцтового ангідриду. Реакційну суміш охолоджували, осаджували ефіром. Вихід 0.43 г (76%). Т.пл. 320°C (з етанолу). Знайдено, %: N 4.79; $C_{31}H_{32}Cl_2N_2O_4$. Вираховано, %: N 4.94.

Перхлорат 4-(п-диетиламінобензаль)-7-бром-9-феніл-10-метил-1,2,3,4-тетрагідроакридину (VII б). Одержували аналогічно. Вихід 0.39 г (64%). Т.пл. 304°C (з етанолу). Знайдено, %: N 4.47; $C_{31}H_{32}BrClN_2O_4$. Вираховано, %: N 4.58.

Перхлорат 4-(1,3,3-триметиліндоліден-2-диметинціанін)-7-хлор-9-феніл-10-метил-1,2,3,4-тетрагідроакридину (VIII а). Одержували нагріванням в оцтовому ангідриді протягом 30 хв. еквімолярних кількостей (III а) і (VI). Реакційну суміш охолоджували, осаджували ефіром. Вихід 0.4 г (67%). Т.пл. 312°C (з етанолу). Знайдено, %: N 4.51; $C_{33}H_{32}Cl_2N_2O_4$. Вираховано, %: N 4.73.

Перхлорат 4-(1,3,3-триметиліндоліден-2-диметинціанін)-7-бром-9-феніл-10-метил-1,2,3,4-тетрагідроакридину (VIII б). Одержували аналогічно (VIII а). Вихід 0.36 г (58 %). Т.пл. 308°C (з етанолу). Знайдено, %: N 4.35; $C_{33}H_{32}BrClN_2O_4$. Вираховано, %: N 4.48.

РЕЗЮМЕ

Здійснений синтез гетероциклічних основ 7-галогено-9-феніл-1,2,3,4-тетрагідроакридинів та їх четвертинних солей, на основі яких одержані ціанінові барвники.

Вивчення видимих спектрів поглинання ціанінів показало, що у всіх випадках спостерігаються близькі значення максимумів їх смуг поглинання, що пов'язано з порушенням копланарності хромофорів, яке обумовлено відхиленням від площинного розташування гідратованого фрагменту тетрагідроакридинового скелету.

РЕЗЮМЕ

Осуществлен синтез гетероциклических оснований 7-галогено-9-фенил-1,2,3,4-тетрагидроакридинов и их четвертичных солей, на основании которых получены цианиновые красители.

Изучение видимых спектров поглощения цианинов показало, что во всех случаях наблюдаются близкие значения максимумов их полос поглощения, что связано с нарушением копланарности хромофоров, которое обусловлено отклонением от плоскостного расположения гидрированного фрагмента тетрагидроакридинового скелета.

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 absorbtion has shown that in any case one can observe close meanings of maxima of their absorbtion bands, which is connected with the vialation 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 пекоторых 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

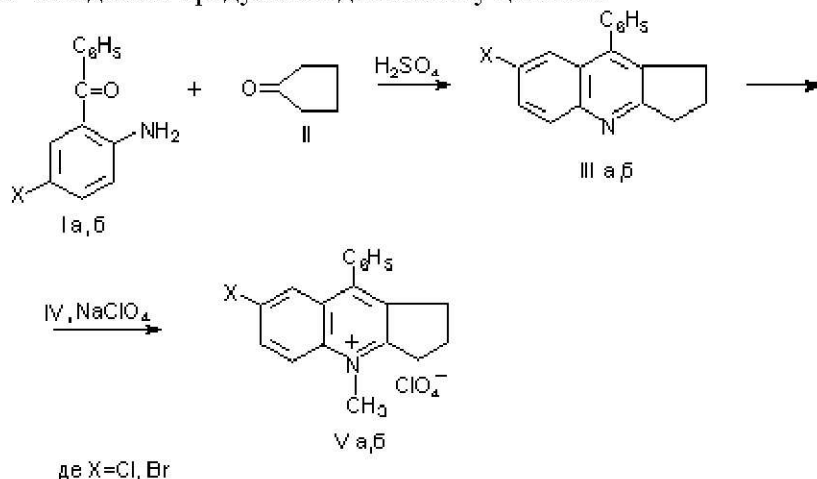
УДК 547.831+547.832.1

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 [ε] хіноліни (III а, б). Синтезовані гетероциклічні основи (III а, б) метилювались по гетероатому азоту метиловим ефіром п-толуолсульфофосфатної кислоти (IV)