

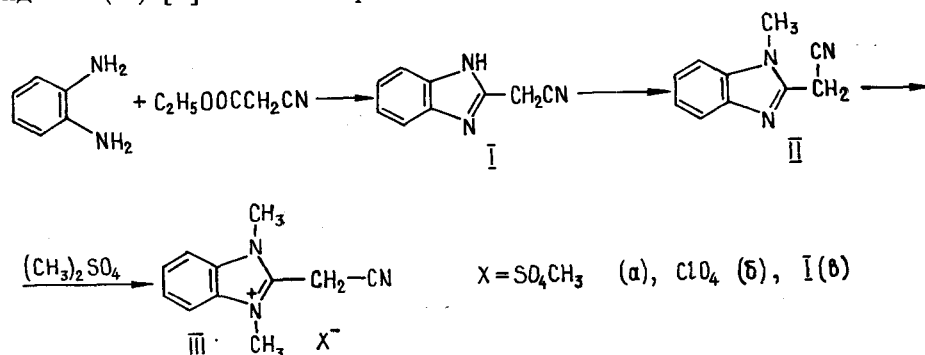
ЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ, ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗИМИДАЗОЛА, С ЦИАНОГРУППАМИ В ПОЛИМЕТИНОВОЙ ЦЕПИ

А. Я. Ильченко, А. А. Герасименко, В. Н. Руденко, В. И. Баевская

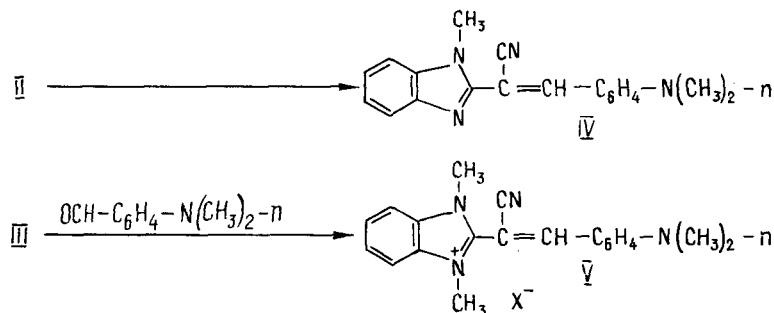
Цианиновые красители, производные бензимидазола, находят применение в качестве спектральных сенсibilизаторов в производстве кинофотоматериалов, причем введение в гетероциклические ядра электроакцепторных заместителей снижает основность красителей и обуславливает повышение их сенсibilизирующего действия [1]. Влияние заместителей в полиметиновой цепи имидацианинов на их свойства изучены только на примере пентаметиновых и гептаметиновых красителей с заместителями в мезоположении [2—5], а замещенные в цепи трехметиновые красители (имидакарбоцианины) до сих пор не были известны.

В данной работе описаны красители, производные бензимидазола, содержащие цианогруппу в α -положении цепи. Такие красители имеют практическое значение, так как цианогруппы в цепи, снижающие основность красителей, могут привести к повышению их сенсibilизирующих свойств.

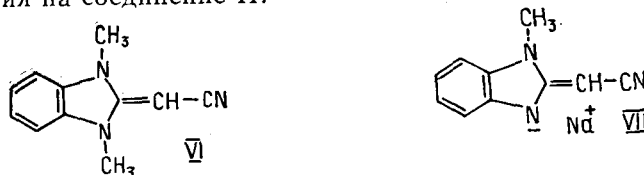
Исходными продуктами для синтеза красителей были 2-цианометилбензимидазол (I) [6] и полученные из него 1-метил-2-цианометилбензимидазол (II) [7] и его четвертичная соль III:



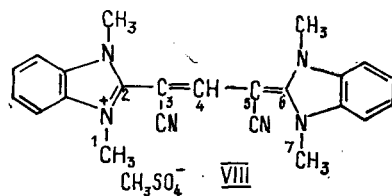
Конденсацией соединений II и III с *n*-диметиламинобензальдегидом получены основания IV [8] и краситель стирил V



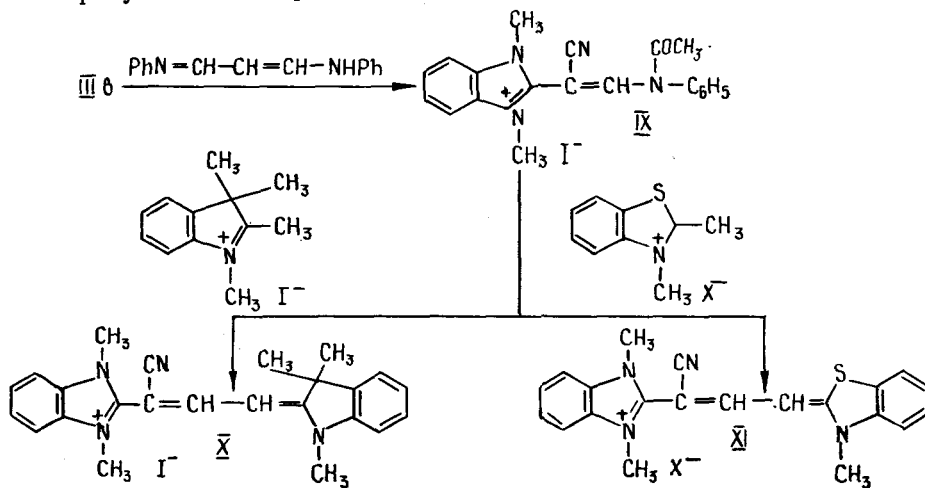
Четвертичная соль III при действии соды легко теряет молекулу кислоты с образованием соединения VI [9]. Вероятно, аналогичное строение имеет натриевая соль VII, образующаяся при действии алкоголята натрия на соединение II:



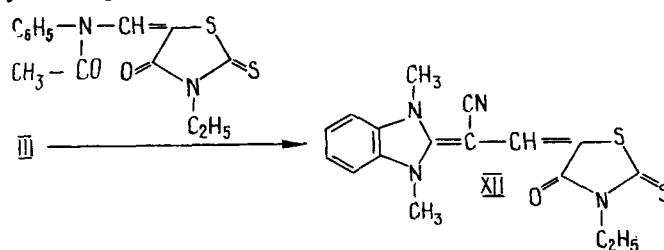
Конденсация четвертичной соли III с ортомуравьиным эфиром в присутствии триэтиламина приводит к симметричному имидакарбоцианину VIII, содержащему две цианогруппы в α , γ -положении трехметильной цепи:



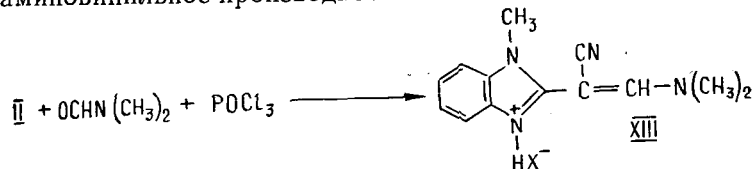
При взаимодействии соли III с дифенилформамидином в уксусном ангидриде получается ацетанилидовинильное производное IX, которое при конденсации с четвертичными солями индолина и 2-метилбензтиа-зола образует несимметричные красители X и XI:



Конденсацией соли III с ацетанилидометиленовым производным роданина получен мероцианиновый краситель XII:



При взаимодействии основания II с реактивом Вильсмейера образуется аминovinильное производное XIII:



Максимумы поглощения полученных соединений приведены в таблице. Смещение максимума поглощения красителей с цианогруппой в α -положении полиметиновой цепи по сравнению с незамещенными в цепи аналогичными красителями $\Delta\lambda(\text{CN})$ изменяется не только по величине, но и по знаку. Максимальный гипсохромный эффект цианогруппы наблюдается в симметричном имидакарбоцианине VIII ($\Delta\lambda(\text{CN}) = -83 \text{ нм}$), тогда как в тиакарбоцианине составляет -68 нм [17]. Но в обоих случаях этот эффект является гипсохромным и согла-

суется с правилом Ферстера — Дьюара — Нотта (правило ФДН) [18—20], согласно которому электроноакцепторные заместители в нечетном положении полиметинового хромофора (см. нумерацию атомов хромофора в формуле VIII) оказывают гипсохромный эффект. Величина этого эффекта зависит от электронодонорностей [21] гетероциклических остатков, входящих в состав красителя, и от электронной несимметрии красителей. Остаток бензимидазола является наиболее электронодонорным, и можно сделать вывод, что спектральный эффект цианогруппы в α , γ -положениях карбоцианинов максимален в красителе с наибольшей электронодонорностью гетероциклических остатков.

Максимумы и экстинкции поглощения в этаноле

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм*	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\Delta\lambda$ (CN)	Девияция*
IV	405	3,03		
V	454 (420** [10])	3,60	34	54 (131 [10])
VIII	406 (489 [11], 496** [12])	6,80 (16,2** [13])	—83	
IX	326	2,24		
X	459 (463** [14])	2,43	—4	18 (59)
XI	486 (500** [14])	3,51	—14	—4 (27)
XII	471 (511 [15, 16])	7,58	—40	2 (4 [15])
	481 (бензол)	6,12		
	482 (хлороформ)	6,59		
XIII	320	3,22		

* В скобках приведены соответствующие величины для красителей без цианогруппы в цепи; ** у атомов азота бензимидазольного цикла этильные группы.

В несимметричных красителях спектральный эффект цианогруппы в α -положении цепи уменьшается так же, как и в случае производных бензтиазола [17]. Уменьшение этого эффекта связано с тем, что цианогруппа в α -положении цепи снижает электронодонорность гетероциклического остатка. Мерой электронной несимметрии красителя является величина девиации [14, 21]. Девиация цианозамещенных бензимидазольных красителей гораздо меньше, чем девиация незамещенных (см. таблицу). Это говорит о том, что электронодонорность бензимидазольного остатка при введении цианогруппы снизилась, электронная несимметрия красителей V, X—XII уменьшилась. Особенно большим является уменьшение девиации и электронной несимметрии в красителе-стириле V. Поэтому он более глубокоокрашен, чем незамещенный в цепи краситель, то есть спектральный эффект цианогруппы в нем является не гипсохромным, а батохромным вопреки правилу ФДН.

Если в красителе-стириле бензтиазольного ряда аналогичный эффект цианогруппы только уменьшался по величине (—6 нм [17]), то в красителе V он даже изменил знак и стал батохромным. Влияние цианогруппы в цепи красителей на их спектры поглощения, по-видимому, обусловлено не только ее электронным эффектом, но и стерическим влиянием, так как более низкие их экстинкции, как видно на примере красителя VIII (см. таблицу), указывают на нарушение копланарности молекул красителей при введении цианогруппы. Но электронное влияние заместителей, вероятно, является преобладающим. Мероцианиновый краситель XII, как и незамещенный в цепи краситель [15, 16], проявляет отрицательную сольватохромную.

Электронные спектры соединений сняты на спектрофотометре «Specord UV-VIS».

Перхлорат 1,3-диметил-2-цианометилбензимидазолия (III б). Раствор 2,0 г (12 моль) основания II [7] в 5 мл диметилсульфата нагревали 2 ч при 100°. К смеси прибавляли 20 мл безводного эфира, выпавший осадок отфильтровывали, перево-

дили в перхлорат в водном растворе прибавлением NaClO_4 . Выход 3,33 г (89 %); т. пл. 189° (из водного спирта).

Найдено, %: Cl 12,3. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: Cl 12,4.

Метилсульфат IIIa $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Т. пл. 175° (из спирта). Иодид IIIв $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{IN}_3$. Т. пл. 260° (из спирта).

1-Метил-2-(1-циано-2-[4-(диметиламино)фенил]этинил)бензимидазол (IV). Раствор 0,5 г (3 ммоль) основания II, 0,45 г *n*-диметиламинобензальдегида и 0,3 г триэтиламина в 10 мл этанола кипятили 3 ч, растворитель отгоняли. Выход 0,64 г (74 %); т. пл. $171-172^\circ$ (по [8] т. пл. $170-172,5^\circ$).

Перхлорат 1,3-диметил-2-(1-циано-2-[4-(диметиламино)фенил]этинил) бензимидазолия (V, X=ClO₄). 0,2 г (0,6 ммоль) соли IIIa, 0,18 г (1,2 ммоль) *n*-диметиламинобензальдегида и 0,06 г триэтиламина нагревали 0,5 ч при 100° , после охлаждения прибавляли 5 мл эфира, осадок переводили в перхлорат в водном растворе прибавлением NaClO_4 . Выход 0,25 г (73 %); т. пл. $256-257^\circ$ (из этанола).

Найдено, %: N 13,5. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: N 13,4.

(1,3-Диметил-2(3H)-бензимидазолиден)ацетонитрил (VI). К раствору 0,8 г (3 ммоль) соли IIIa в 3 мл воды прибавляли водный раствор гидрокарбоната натрия. Осадок отфильтровывали. Выход 0,42 г (87 %); т. пл. $151-152^\circ$ (из водного этанола) (по [9] т. пл. $151-152^\circ$).

1-Метил-2-цианометил-3(2H)-бензимидазолид натрия (VII). К раствору 1,71 г (9 ммоль) основания II в 5 мл безводного метанола прибавляли раствор 10 ммоль натрия в 3 мл метанола, раствор упаривали, остаток перекристаллизовывали. Выход 0,6 г (24 %); т. пл. 260° (из бутанола).

Найдено, %: N 21,8. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_3\text{Na}$. Вычислено, %: N 21,7.

Метилсульфат 1,3-диметил-2-[1,3-дициано-3-(1,3-диметил-2(3H)-бензимидазолиден)-1-пропенил]бензимидазолия (VIII). 0,5 г (1,6 ммоль) соли IIIa, 2 мл ортомуравьиного эфира и 0,12 г триэтиламина нагревали 2 ч при 100° , избыток эфира отгоняли, прибавляли 5 мл диэтилового эфира, отфильтровывали. Выход 0,6 г (76 %); т. пл. 310° (из воды).

Найдено, %: N 16,8. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: N 17,0.

Иодид 1,3-диметил-2-[циано-2-(N-ацетанилидо)этинил]бензимидазолия (IX). Раствор 1,4 г IIIв (4 ммоль) и 0,87 г (4 ммоль) дифенилформамидина в 10 мл уксусного ангидрида нагревали 1 ч при 130° . Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывали, промывали этанолом, эфиром. Выход 1,46 г (70 %); т. пл. $201-202^\circ$ (из этанола).

Найдено, %: N 12,0. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{IN}_4\text{O}$. Вычислено, %: N 12,2.

Иодид 1,3-диметил-2-[1-циано-3-(1,3,3-триметил-1,3-дигидро-2(2H)индолиден)-1-пропенил]бензимидазолия (X). Раствор 0,08 г соединения IX, 0,05 г иодида 1, 2, 3, 3-тетраметил-3H-индолия и 0,15 мл триэтиламина в 3 мл этанола кипятили 1 ч, охлаждали, осадок отфильтровывали. Выход 0,07 г (80 %); т. пл. $302-303^\circ$ (из этанола).

Найдено, %: N 12,4. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: N 12,2.

Перхлорат 1,3-диметил-2-[1-циано-3-(3-метил-2(3H)-бензтиазолиден)-1-пропенил]бензимидазолия (XI). Раствор 0,2 г соединения IX, 0,11 г метилсульфата 2,3-диметилбензтиазолия и 0,15 мл триэтиламина в 3 мл этанола кипятили 0,5 ч. После охлаждения осадок отфильтровывали, переводили в перхлорат добавлением водного раствора NaClO_4 к спиртовому раствору красителя. Выход 0,15 г (75 %); т. пл. больше 300° (из бутанола).

Найдено, %: N 12,4. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: N 12,2.

3-Этил-5-[2-(1,3-диметил-2(3H)-бензимидазолиден)-этилиден]-2-тиоксо-4-тиазолидинон (XII). 0,3 г (1,7 ммоль) соли IIIa, 0,26 г 3-этил-5-ацетанилдометил-2-тиоксо-4-тиазолидинона и 0,12 г триэтиламина нагревали 5 мин при 100° . После охлаждения промывали этанолом. Выход 0,15 г (42 %); т. пл. 290° (из водного этанола).

Найдено, %: S 17,9. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}_2$. Вычислено, %: S 18,0.

Перхлорат 1-метил-2-(1-циано-2-диметиламиноэтинил)бензимидазолия (XIII). К раствору 2 г (1,2 ммоль) основания II в 10 мл диметилформамида при охлаждении в течение 0,5 ч приливали 1,3 мл хлорокиси фосфора, перемешивали 2 ч при 25° , затем 15 мин при 90° . Осадок отфильтровывали, переводили в перхлорат в водном растворе прибавлением NaClO_4 . Выход 2,88 г (76 %); т. пл. 185° (из воды).

Найдено, %: Cl 10,9. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: Cl 10,9.

1. О фотографических свойствах некоторых симметричных имидакарбоцианинов / Э. Б. Лифшиц, И. И. Левкоев, Л. М. Ягупольский, Н. С. Барвынь.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1966, 11, № 3, с. 175—186.
2. Зубаровский В. М., Ходот Г. П., Николаенко Т. К. Синтез производных бензимидазола. 7. Имидадикарбоцианины с заместителями в полиметиновой цепи.— Химия гетероцикл. соединений, 1975, № 2, с. 254—257.
3. Зубаровский В. М., Ходот Г. П. Имидадикарбоцианины с новыми заместителями в полиметиновой цепи.— Укр. хим. журн., 1977, 43, № 4, с. 381—384.
4. Зубаровский В. М., Брикс Ю. Л. Синтез производных бензимидазола. 11. Имидадикарбоцианины с заместителями в полиметиновой цепи.— Химия гетероцикл. соединений, 1980, № 4, с. 524—527.
5. Зубаровский В. М., Брикс Ю. Л., Ходот Г. П. Синтез производных бензимидазола. 12. Имидадикарбоцианины с заместителями в полиметиновой цепи.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 5, с. 525—528.

6. Copeland R. A. B., Day A. R. The preparation and reactions of 2-benzimidazolecarboxylic acid and 2-benzimidazoleacetic acid.—J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, N 6, p. 1072—1075.
7. Ozegowski W., Krebs D. Aminosäureantagonisten. IV. Versuche zur Darstellung von [1-Methyl-5-bis-(β-chloräthyl)-amino-benzimidazolyl-(2)]-essigsäure.—J. prakt. Chem., 1965, **29**, N 1/2, S. 18—25.
8. Sawlewicz J., Milczarska B., Manowska W. Reactions of cyanomethylbenzimidazoles. Pt II. Reaction of cyanomethylbenzimidazoles with aldehydes, methylketones and nitroso compounds.—Pol. J. Pharmacol. Pharm., 1975, **27**, N 1, p. 187—201.
9. Захс Э. Р., Субботина М. А., Ельцов А. В. Продукты взаимодействия производных бензимидазола с 2-хлор-3,5-динитропиридином.—Журн. орган. химии, 1979, **15**, № 1, с. 200—206.
10. Color and constitution. X. Absorption of the merocyanines/L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague et al.—Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, N 11, p. 5332—5350.
11. Киприанов А. И., Петрунькин В. Е. Спектры поглощения цианиновых красителей в ультрафиолетовой области.—Журн. общ. химии, 1940, **10**, № 7, с. 620—628.
12. Color and constitution. VII. Interpretation of absorption of dyes containing heterocyclic nuclei of different basicities/L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. J. Cressman et al.—J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, N 11, p. 1875—1889.
13. Van Dormael A., Libeer J. New method of preparation of imidocarbocyanines.—Science et industries photographiques, 1949, **20**, N 12, p. 451—454.
14. Brooker L. G. S. Absorption and resonance in dyes.—Rev. Modern Phys., 1942, **14**, N 1, p. 275—293.
15. Дечмейстер М. В., Сытник З. П., Лифшиц Э. Б. О мероцианиновых красителях роданина. II. О свойствах диметинмероцианинов с различными гетероциклическими азотсодержащими остатками.—Журн. общ. химии, 1952, **22**, № 1, с. 166—175.
16. Дейчмейстер М. В., Левкоев И. И., Лифшиц Э. Б. О мероцианиновых красителях, производных 3-этилроданина. V. О некоторых тетра-и гексаметинмероцианинах, производных 3-этилроданина.—Журн. общ. химии, 1976, **23**, № 9, с. 1529—1535.
17. Ильченко А. Я., Ковальчук Р. Е., Ягупольский Л. М. Цианиновые красители, содержащие фтор. 35. Влияние на спектр поглощения красителей-стирилов заместителей в полиметиновой цепи.—Журн. орган. химии, 1975, **11**, № 10, с. 2163—2167.
18. Ферстер Т. Окраска и строение органических соединений с точки зрения современной физической теории.—Успехи химии, 1940, **9**, № 1, с. 71—104.
19. Dewar M. J. S. Colour and constitution. 3. Basic dyes.—J. Chem. Soc., 1950, N 9, p. 2329—2334.
20. Knott E. B. The colour of organic compounds. I. A general colour rule.—J. Chem. Soc., 1951, N 4, p. 1024—1028.
21. Ильченко А. Я. Количественная зависимость между девиацией несимметричных цианиновых красителей и электронодонорностью гетероциклических оснований.—Укр. хим. журн., 1976, **42**, № 2, с. 162—165.

Киевский технологический институт
пищевой промышленности

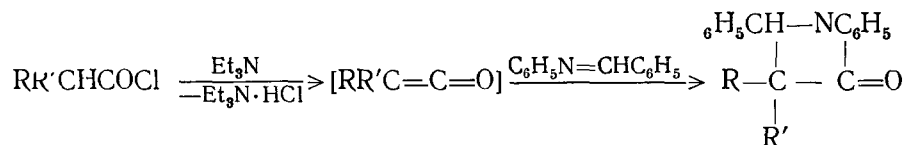
Поступила
12 мая 1982 г.

УДК 457.387

СИНТЕЗ 1,4-ДИАРИЛ-3-ЗАМЕЩЕННЫХ-2-АЗЕТИДИНОВ ИЗ СООТВЕТСТВУЮЩИХ КЕТЕНОВ

В. Н. Боднар, М. О. Лозинский

В последние годы большое внимание уделяется изучению кетенов [1]. Ранее нами [2] был синтезирован *in situ* *n*-нитрофенилазокарбозтоксикетен (I). В данной работе описано получение *in situ* арилазохлор-, арилокси- и арилтиокетенов. Образование последних доказано превращением их в 1,4-диарил-3-замещенные-2-азетидины при реакции полученных кетенов с бензанилом.



I: $\text{R}=\text{n-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}$, $\text{R}'=\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; II: $\text{R}=\text{n-ClC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}$, $\text{R}'=\text{Cl}$;
III: $\text{R}=\text{n-BrC}_6\text{H}_4\text{S}$, $\text{R}'=\text{H}$; IV: $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, $\text{R}'=\text{H}$.