

смесь нагревали на водяной бане 30 мин, бензол удаляли в вакууме и остаток растирали с водой. Осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом.

Б (для III г—д). К раствору 0,01 моля 2-цианометилазетероцикла в 10 мл ледяной уксусной кислоты прибавляли 0,01 моля арилсульфенилхлорида. Реакционную смесь нагревали на водяной бане 30 мин, охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, промывали насыщенным раствором соды, водой, ацетоном. Выходы и константы полученных соединений приведены в таблице.

#### $\alpha$ -Арилтиоазетарилацетонитрилы

Соединение	Ar	$T_{пл}, ^\circ C$ (растворитель)	Брутто-формула	Найдено, %		Вычислено, %		Выход, %
				N	S	N	S	
III а	2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	168 (диоксан)	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	15,2	12,0	15,5	11,8	83
III б	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	170 (бензол)	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> S	11,5	9,9	11,6	10,1	78
	2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	197 (диоксан)	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	12,8	10,1	13,1	10,0	90
	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	217 (диоксан)	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	13,2	9,9	13,1	10,0	95
III в	2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	209 (толуол)	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	11,4	8,8	11,3	8,6	97
III г	2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	219 (диоксан)	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	18,4	10,5	18,1	10,3	84
III д	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	160 (толуол)	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> S	13,3	11,5	15,0	11,5	81

$\alpha$ -(2-Хинолил)- $\alpha$ -(2-нитрофенилтио)пропионитрил (IV). Смесь 0,96 г (0,003 моля) IIIб (Ar=2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2,13 г (0,015 моля) иодистого метила и 0,97 г (0,007 моля) свежепрокаленного поташа в 45 мл сухого ацетона кипятили в течение 20 ч. Ацетон отгоняли в вакууме, остаток растирали с водой, осадок отфильтровывали. Продукт выделяли с помощью ТСХ на силикагеле ЛЛЖа 5/40 в бензоле с  $R_f=0,62$ . Выход 60 %; т. пл. 137° (из ацетона).

Найдено, %: N 12,6; S 9,6. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: N 12,5; S 9,6.

1. *Levinstein mustard gas. 1.2-Haloalkylsulfenyl halides* / R. C. Fuson, C. C. Price, R. A. Bauman et al.—J. Org. Chem., 1946, 11, N 5, p. 469—474.
2. *Hutzinger O., Ray R. K. Reaction of 2,3-dimethylindole with 2,4-dinitrophenylsulphenyl chloride: an unexpected product.*—Tetrahedron Lett., 1970, N 20, p. 1703—1704.
4. *Бабицев Ф. С., Воловенко Ю. М. Ацилирование  $\alpha$ -цианометилазетероциклов.*—Укр. хим. журн., 1977, 43, № 1, с. 41—43.
4. *Гордон А., Форд Р. Спутник химика.*—М.: Мир, 1976.—541 с.

Киев. ун-т

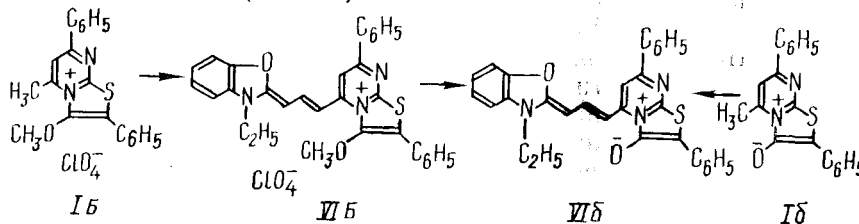
Поступила 02.07.84

УДК 547.789.6'834.2:668.819.45

## ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ МЕЗОИОННЫХ ТИАЗОЛО[3,2- $\alpha$ ]-ПИРИМИДИНИЙ-3-ОКСИДОВ

К. В. Федотов, Н. Н. Романов

Ранее [1] были синтезированы некоторые цианиновые красители, производные 3-метокси-2-фенилтиазоло[3,2- $\alpha$ ]пиримидиния IА, Б, например триметинцианин VIБ (табл. 1):



В видимой части спектров поглощения этих соединений наблюдалась узкая полоса, характерная для типичных полиметиновых красителей. При действии триэтиламина на красители такого типа происходит

дезалкилирование их молекул с образованием мезоионных красителей типа VIб. Красители аналогичного строения могут быть также получены из мезоионных тиазолопиримидинийоксидов типа Ia, б при взаимодействии с соответствующими нуклеофильными промежуточными продуктами, используемыми для синтеза красителей.

В видимой части спектров поглощения синтезированных мезоионных красителей (например, монометинцианина IIIa) наблюдается ряд полос (рис. 1, кривая 1), одна из которых находится в более длинноволновой, а вторая в более коротковолновой части спектра по сравнению

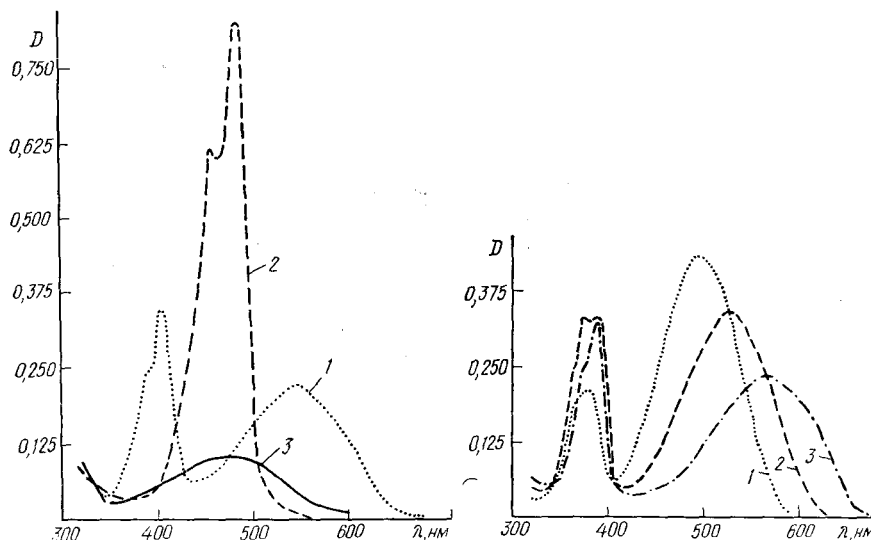


Рис. 1. Спектры поглощения растворов соединений IIIa (1), IIIA (2) и Ia (3) в ацетонитриле.

Рис. 2. Спектры поглощения оксамометинцианина IIa в метаноле (1), ацетонитриле (2), бензоле (3).

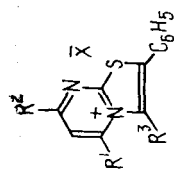
с соответствующим катионом красителя IIIA (кривая 2), либо исходным мезоионным тиазолопиримидинийоксидом Ia (кривая 3). Мезоионные цианины типа IIIa можно рассматривать как красители — производные тиазола-[3,2-*a*]пиримидина, содержащие в положении 3 группировку —O— в качестве заместителя, либо как производные тиазола-[3,2-*a*]пиримидиний-3-оксида, содержащие в положении 7 либо 5 гетарильный заместитель.

Необходимо было выяснить причины, обуславливающие глубокую скраску мезоионных красителей, а также установить природу их полос поглощения. С этой целью мы синтезировали ряд цианиновых красителей на основе тиазола-[3,2-*a*]пиримидиний-3-оксида, которые различаются длиной полиметиновой цепи и природой концевых групп. Спектральные характеристики синтезированных соединений представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, для растворов всех синтезированных мезоионных красителей характерно наличие в видимой части ряда полос поглощения, причем практически во всех случаях переход от катионных соединений (А, Б) к мезоионным (а, б) сопровождается значительным батохромным сдвигом длинноволнового максимума. Исключение составляют триметинцианин IX ( $\Delta\lambda_a = 10$  нм) (производное  $\alpha$ -пирана, ядро которого в красителях проявляет большую эффективную длину [2, 3]), а также индопентаметинцианин X ( $\Delta\lambda_a = -23$  нм). Углубление окраски красителей при замене заместителя  $\text{OCH}_3$  в положении 3 ядра тиазолопиримидиния на O— согласуется с теоретическими представлениями о природе окраски мезоионных соединений [4, 5].

Подобно исходным тиазолопиримидинийоксидам [6] красители на их основе также проявляют отрицательную сольватохромию. Причем величина  $\Delta\lambda_p$  уменьшается при удлинении полиметиновой цепи. Наи-

Таблица 1

Данные спектров поглощения растворов соединений I—X!



Соединение*	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	$\lambda_{\text{макс. нм (lg\varepsilon)**}$			
					CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CN	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$\Delta\lambda_a$
IA	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub>	—	334 (4,13), 229 (4,24)	—	—
Ia	H	CH <sub>3</sub>	O <sup>-</sup>	—	456 —	488 (4,02), 320 (4,01)	523 —	154 67
IB	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub>	—	372 (4,32), 286 (4,18)	—	—
Iб	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O <sup>-</sup>	—	530 —	568 (4,15), 315 (4,38)	640 604	196 110
IIa	H	CH=Bo <sub>1</sub>	O <sup>-</sup>	—	498 380	527 (4,53), 390 (4,52)	568 390	— 70
IIб	CH=Bo <sub>1</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub>	490 —	491 (4,62), —	492 —	— 2
IIб	CH=Bo <sub>1</sub>	C H <sub>5</sub>	O <sup>-</sup>	—	552 391	583 (4,06), 402 (4,40)	619 414	92 67
IIIA	H	CH=Br <sub>1</sub>	OCH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub>	485 —	486 (4,92), 306 (4,15)	493 —	— 8
IIa	H	CH=Br <sub>1</sub>	O <sup>-</sup>	—	516 —	547 (4,34), 408 (4,54)	596 414	61 80
IIIB	CH=Br <sub>1</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub>	516 —	518 (4,68), 354 (4,44)	519 —	— 3
IIб	CH=Br <sub>1</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O <sup>-</sup>	—	545 415	572 (4,36), 418 (4,58)	641 433	54 96
IVБ	CH=X <sub>ин1</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub>	563 —	564 (4,77), 354 (4,34)	575 —	— 12
IVб	CH=X <sub>ин1</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O <sup>-</sup>	—	612 449	642 (4,43), 460 (4,53)	700 482	77 88
VA	H	Cт	OCH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub>	555 —	554 (4,50), —	551 —	— -4
Va	H	Cт	O <sup>-</sup>	—	571 459	602 (4,39), 454 (4,37)	652 464	48 81



более чувствительной к природе растворителя оказалась длинноволновая полоса. Так, для растворов оксамонометинцианина IIa (рис. 2) батохромный сдвиг максимума длинноволновой полосы поглощения при переходе от раствора в метаноле к бензолу ( $\Delta\lambda_p$ ) составляет 70 нм, в то время как положение коротковолновой полосы практически не изменяется. При изменении растворителя наблюдается также перераспределение интенсивности поглощения полос — с уменьшением полярности растворителя увеличивается интенсивность коротковолновой полосы по отношению к длинноволновой.

Таблица 2

Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		Выход, %
		N(Cl)	S		N (Cl)	S	
IIБ	238—239	7,5	5,3	$C_{28}H_{22}ClN_3O_6S$	7,5	5,9	44
IIб	256—258	9,6	7,4	$C_{27}H_{19}N_3O_2S$	9,5	7,3	45
IIIA	246—247	(6,9)	13,0	$C_{22}H_{18}ClN_3O_5S_2$	(7,0)	12,7	100
IIa	231—232	10,6	16,3	$C_{21}H_{15}N_3OS_2$	10,8	16,5	56
IIБ	229—230	(6,1)	11,2	$C_{28}H_{22}ClN_3O_5S_2$	(6,1)	11,1	54
IIб	241—244	8,8	13,7	$C_{27}H_{19}N_3OS_2$	9,0	13,8	49
IVБ	205—206	7,3	6,0	$C_{30}H_{24}ClN_3O_5S$	7,4	5,6	32
IVб	244—245	9,4	7,2	$C_{29}H_{21}N_3OS$	9,1	7,0	52
Va	266—267	11,0	8,7	$C_{22}H_{20}N_3OS$	11,2	8,6	65
Vб	261—262	9,6	7,2	$C_{28}H_{25}N_3OS$	9,3	7,1	78
VIб	232—233	8,4	6,7	$C_{30}H_{23}N_3O_2S$	8,6	6,6	62
VIIб	195—196	8,7	6,6	$C_{32}H_{27}N_3OS$	8,4	6,4	84
VIIIa	238—239	9,7	15,2	$C_{24}H_{19}N_3OS_2$	9,8	14,9	35
VIIIб	225—227	8,4	12,6	$C_{30}H_{23}N_3OS_2$	8,3	12,7	46
IXБ	232—233	(5,1)	4,7	$C_{39}H_{29}ClN_2O_6S$	(5,1)	4,7	12
IXб	241—242	5,2	5,3	$C_{38}H_{26}N_2O_2S$	4,8	5,6	50
XB	227—228	6,5	4,9	$C_{35}H_{32}ClN_3O_5S$	6,5	5,0	100
Xб	220—221	8,1	,4	$C_{34}H_{29}N_3OS$	8,0	6,1	25
XIб	243—244	7,4	6,1	$C_{36}H_{31}N_3OS$	7,6	5,8	52

В ряду тиацанинов IIIб, VIIIб удлинение полиметиновой цепи на одну виниленовую группу, то есть переход от моно-(III) к триметинцианину (VIII), сопровождается обычным в ряду полиметиновых красителей виниленовым сдвигом ( $\sim 100$  нм) [7]. В то время как у монометинцианинов коротковолновая полоса более интенсивна, чем длинноволновая, у триметинцианинов это соотношение изменяется на обратное.

Для триметинцианинов на основе 2,7-дифенилтиазолопиримидиний-оксида замена второй концевой группы на гетероциклический остаток, который в красителях обладает большей эффективной длиной, сопровождается небольшим батохромным сдвигом. Так, наблюдаются батохромные сдвиги максимумов обеих полос при переходе от окса-(VIб) к индо-(VIIб), тиа-(VIIIб), пирилоцианинам (IXб) (4, 20, 25 нм для длинноволновых и 0, 10, 85 нм для коротковолновых полос соответственно). Известно, что у несимметричных красителей замена остатка 3Н-индола либо бензотиазола на остаток пирана, эффективная длина которого ( $L=6,06$ ) намного больше ( $L=2,92$  и  $3,19$ , соответственно) и поэтому вызывает значительный батохромный сдвиг максимума длинноволновой полосы поглощения. Так, раствор индотиаатриметинцианина [8] в ацетонитриле имеет максимум поглощения 543 нм, а индо(α-пирило)- и тиа(α-пирило)цианины — 649 и 650 нм соответственно [9], то есть указанное изменение в химическом строении молекул красителей сопровождается батохромным сдвигом 106 и 107 нм. У про-

изводных 3-метокситиазолопиримидиния (индо- и тиатриметинцианины VIIБ, VIIIБ) замена тех же гетероостатков на ядро  $\alpha$ -пирана ( $\alpha$ -пирилоцианин IXБ) также сопровождается существенным батохромным сдвигом: 73 и 64 нм. В случае же соответствующих мезоионных красителей (VIIб, VIIIб, IXб) для длинноволновой полосы эти величины значительно меньше и составляют 45 и 25 нм, а для коротковолновой 105 и 95 нм. В то время как в ряду обычных цианиновых красителей удлинение полиметиновой цепи на одну виниленовую группу сопровождается батохромным сдвигом около 100 нм, в случае мезоионных красителей при переходе от три- к пента- и гептаметинцианинам (соединения VIIб, Xб, XIб) виниленовые сдвиги составляют для длинноволновой полосы 30 и 0 нм, а для коротковолновой 50 и 48 нм. Иными словами, для длинноволновой полосы мезоионных красителей четко прослеживается эффект затухания величины виниленового сдвига, а для коротковолновой полосы и солеобразных красителей эта величина остается постоянной. Это, по-видимому, и обуславливает повышение окраски при переходе от катионного пентаметинцианина XБ к мезоионному (Xб).

Таким образом, из полученных данных видно, что химическое строение мезоионных красителей на основе тиазолопиримидинийоксидов в большей степени отражается на положении коротковолновой полосы поглощения (цианиновая полоса), которая ведет себя аналогично длинноволновым полосам обычных полиметиновых красителей, в то время как длинноволновая, подобно исходным оксидам, более чувствительна к влиянию растворителей (мезоионная полоса).

Соединения VA, Б, VIБ—VIIIБ синтезированы ранее [1]. УФ-спектры записаны на спектрофотометре СФ-8. Красители кристаллизовали из уксусного ангидрида. Соединения IXБ и XБ синтезированы по аналогии с [1]. Характеристика синтезированных красителей приведена в табл. 2.

*Несимметричные монометинцианины на основе 3-метокситиазоло[3,2-а]пиримидиний перхлората (IIБ, IIIБ, IVБ).* К горячему раствору 0,5 ммоль соответствующей соли Ia, Б и 0,5 ммоль соответствующего полупродукта (метилсульфаты 3-метил-2-метилтиобензотиазолия (XII), 3-метил-2-метилтиобензоксазолия (XIII) либо 1-метил-2-метилтиохинолиния (XIV)) в 15 мл спирта добавляли 0,1 мл (1 ммоль) триэтиламина. Краситель отфильтровывали и кристаллизовали.

*Несимметричные монометинцианины на основе 2-фенилтиазоло[3,2-а]пиримидиний-3-оксида (IIб, IIIб, IVб).* А. К горячему раствору 1 ммоль соответствующего оксида Ia, б и 1 ммоль соответствующей соли XII—XIV в 3 мл уксусного ангидрида добавляли 0,2 мл (2 ммоль) триэтиламина. Краситель отфильтровывали и кристаллизовали.

Б. К раствору 0,5 ммоль соответствующего красителя IIБ, IIIБ, IVБ в 5 мл уксусного ангидрида добавляли 1 мл (10 ммоль) триэтиламина и нагревали до кипения. Краситель отфильтровывали и кристаллизовали.

*Красители стирилы Va, б.* К горячему раствору 1 ммоль соответствующего оксида Ia, б и 0,15 г (1 ммоль) *n*-диметиламинобензальдегида в 5 мл уксусного ангидрида добавляли 0,1 мл (1 ммоль) 58 %-ной хлорной кислоты и нагревали 5 мин при 140°, добавляли 0,2 мл (2 ммоль) триэтиламина и нагревали до кипения. Краситель отфильтровывали и кристаллизовали.

*Несимметричные цианины на основе 2-фенилтиазоло[3,2-а]пиримидиний-3-оксида (VIБ—XIб).* К горячему раствору 1 ммоль соответствующего оксида Ia, б и 1 ммоль соответствующего промежуточного продукта (перхлоратов 2-(2-ацетанилидовинил)-3-этилбензотиазолия (XV), 1,3,3-триметил-2-(2-ацетанилидовинил)-3Н-индолия (XVI), 2-(2-ацетанилидовинил)-3-этилбензоксазолия (XVII), 1,3,3-триметил-2-(4-ацетанилидо-1,3-бутадиенил)-3Н-индолия (XVIII), 1,3,3-триметил-2-(6-ацетанилидо-1,3,5-гексатриенил)-3Н-индолия (XIX) либо 4,6-дифенил-2-формилметилден-1,2-дигидропирана (XX)) добавляли 0,15 мл (1,5 ммоль) триэтиламина и кипятили 5 мин. Краситель отфильтровывали и кристаллизовали.

Красители можно также получать по методу Б из соответствующих солеобразных продуктов.

1. Федотов К. В., Романов Н. Н., Толмачев А. И. Полиметиновые красители на основе 3-метокси-2-фенилтиазоло[3,2-а]пиримидиния.— Укр. хим. журн., 1984, 50, № 6, с. 626—631.
2. Дядюша Г. Г., Качковский А. Д. Основность гетероциклических ядер и коэффициенты граничных молекулярных орбиталей симметричных цианиновых красителей.— Там же, 1978, 43, № 9, с. 948—953.

3. Дядюша Г. Г., Качковский А. Д. Теория цветности полиметиновых красителей.— Успехи научной фотографии, 1984, 22, с. 55—65.
4. Мезоионные соединения с мостиковым атомом азота. 5.  $\pi$ -Электронное строение производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидиний-3-оксида / Г. Г. Дядюша, Н. Н. Романов, А. Д. Качковский, А. И. Толмачев.— Химия гетероцикл. соединений, 1980, № 12, с. 1618—1623.
5. Мезоионные соединения с мостиковым атомом азота. 11.  $\pi$ -Электронное строение и спектры поглощения азааналогов тиазоло[3,2-*a*]пиримидиний-3-оксида / А. Д. Качковский, К. В. Федотов, Н. Н. Романов, А. И. Толмачев.— Там же, 1984, № 6, с. 769—771.
6. Влияние природы заместителя на положение, форму полос поглощения и сольватохромию мезоионных тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов / Н. Н. Романов, К. В. Федотов, А. А. Ищенко, А. И. Толмачев.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 8, с. 857—861.
7. Мейсон С. Ф. Цвет и электронное состояние органических молекул.— В кн.: Химия синтетических красителей. Т. III. / Под ред. К. Венкатарамана. Л.: Химия, 1974, с. 1817—1869.
8. Brooker L. G. S., Sprague R. H., Cressman H. W. J. Constitution 8. Absorption of unsymmetrical carbocyanines.— J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, N 11, p. 1889—1893.
9. Пиролоцианины. 12. Несимметричные пироло-2-цианины / М. А. Кудинова, Н. А. Деревянко, Г. Г. Дядюша и др.— Химия гетероцикл. соединений, 1980, № 7, с. 903—908.

Ин-т орган. химии АН УССР, Киев

Поступила 11.07.84

УДК 547.796.5'854.1'778.4'859'789.6:542.951.8

## РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 5-АМИНО-1,2,3,4-ТИАТРИАЗОЛА В РЕАКЦИЯХ С 1,3-ДИКЕТОНАМИ

В. А. Чуйгук, К. Г. Назаренко

Для 5-амино-1,2,3,4-тиатриазола (I), полученного еще в конце прошлого века действием азотистой кислоты на тиосемикарбазид [1], характерны реакции с выделением молекулярного азота. Не составляют исключения и его реакции с 1,3-дикетонами в присутствии сильных кислот, приводящие с другими  $\alpha$ -аминопроизводными азотистых гетероциклов к конденсированным пиримидиниевым соединениям с общим атомом азота [2]. Как сообщалось в работе [3], при добавлении дикетона к раствору или суспензии аминотиатриазола в кислоте происходит выделение азота (1 моль из 1 моля амина) при комнатной температуре. При проведении реакции с ацетил- и бензоилацетонами в безводной смеси хлорной и уксусной кислот после выделения азота в осадок выпадают перхлораты сульфидов (II), один из которых (IIa) был превращен в соответствующее основание (III) действием триэтиламина. Структура соединений II и III согласуется с их ИК- и ПМР-спектрами. При действии на них гидразинов получены пиразолы (IV), а нагревание в уксусном ангидриде приводит к дегидратации с образованием тиазоло[3,2-*a*]пиримидиниевых солей (V) аналогично известной циклизации 2-ацилтиопиримидинов [4], причем соль IIb дает смесь изомеров Vb и Vв в соотношении 1 : 1 (по ИК- и ПМР-спектрам), которые в чистом виде не выделялись.

Реакция амина I с ацетилацетоном в водно-спиртовых растворах в присутствии соляной кислоты проходит следующим образом: после выделения азота образуется хлоргидрат 2-амино-5-ацетил-4-метилтиазола (VI), который при действии водного аммиака превращается в амин VII. После того, как состав и строение последнего были установлены на основании элементного анализа и ПМР- и ИК-спектров, он был получен встречным синтезом по известной методике из тиомочевины и 3-хлорацетилацетона [5]; естественно, что и его хлоргидрат оказался идентичным хлоргидрату VI. Нетрудно также было получить из амина VII и ацетилацетона по упомянутому ранее способу [2, 6] тиазоло[3,2-*a*]пиримидиниевую соль, которая оказалась идентичной описанной выше соли Va. Таким образом, 2-ацилтиазоло[3,2-*a*]пиримидиниевые соли V