

О. Я. Нейланд, Е. В. Шебенина, Г. Г. Пукитис

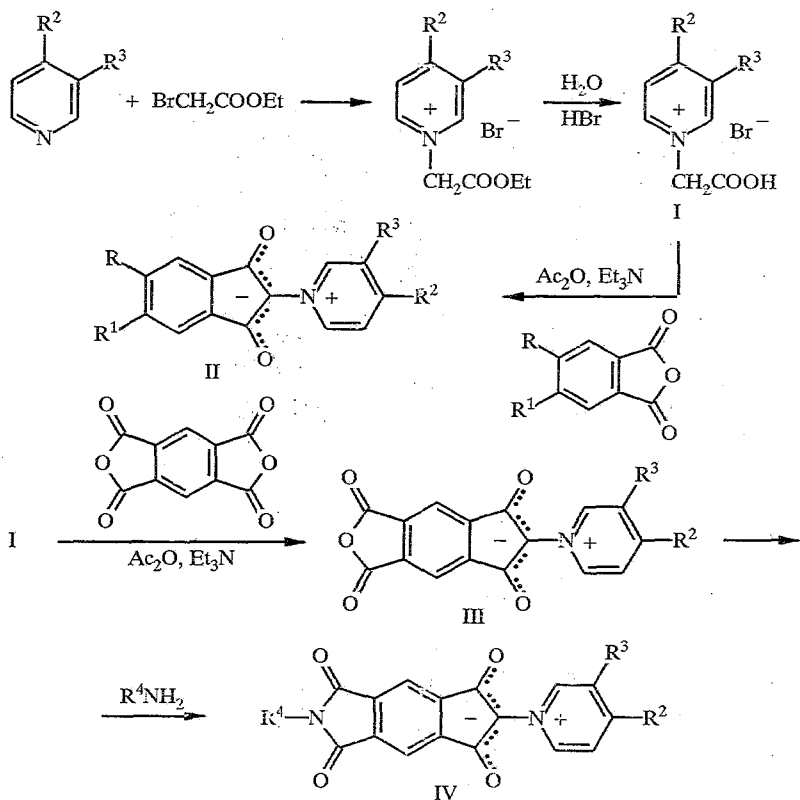
**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  
ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ И АНГИДРИДОВ  
В РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ С СОЛЯМИ N-КАРБОКСИ-  
МЕТИЛПИРИДИНИЯ И СИНТЕЗ НОВЫХ  
N-(1Н-ИНДЕН-1,3(2Н)-ДИОН-2-ИЛ)ПИРИДИНИЙБЕТАИНОВ**

Реакцией замещенных фталевых кислот или их ангидридов, в том числе пиромеллитового диангидрида с солями N-карбоксиметилпиридиния и замещенных N-карбоксиметилпиридиниев в присутствии уксусного ангидрида и триэтиламина в растворе ацетонитрила или уксусной кислоты синтезирован ряд новых N-(1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)пиридинийбетаинов. Применение фталевых кислот вместо ангидридов повышает выход и чистоту бетаинов. Установлено, что электроно-акцепторные заместители во фталоильном и пиридиниевом циклах повышают реакционную способность, а электронодонорные – понижают.

N-(1Н-Инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)пиридинийбетаины II представляют интерес в качестве базы для создания фотопроводниковых материалов [1] и мономолекулярных слоев с нелинейными оптическими свойствами (генерации вторичной гармоники) [2, 3].

В настоящей работе мы зацелились целью разработать методы синтеза новых производных индандионилпиридинийбетаинов, содержащих заместители во фталоильном кольце, с использованием реакции ангидридной конденсации, впервые обнаруженной в 1967 г. [4, 5]. Реакция фталевого ангидрида с солями N-карбоксиметилпиридиния в присутствии уксусного ангидрида и триэтиламина впоследствии была использована неоднократно для получения азапроизводных таких бетаинов [6], аналогов с имидазольным циклом [7], амфифильных производных, содержащих во фталоильном кольце длинный неразветвленный углеводородный заместитель [3].

В данном исследовании применялись в основном замещенные электроноакцепторными заместителями фталевые кислоты или их ангидриды: 4-нитро-, 4-бром-, 4-иод-, 4,5-дибромфталевые кислоты и диангидрид пиромеллитовой кислоты. С целью сравнения реакционной способности для конденсации были привлечены также 4-трет-бутил- и 4-ацетиламинофталевые ангидриды. Компоненту активной метиленовой группы представляли бромид N-карбоксиметилпиридиния и бромид N-карбоксиметил-4-диметиламинопиридиния, бромид N-карбоксиметилизохинолина, бетаин N-карбоксиметилпиридиний-3-карбоновой кислоты и бромид 4-циано-N-карбоксиметилпиридиния (I), которые были синтезированы алкилированием соответствующего пиридина этилбромацетатом и гидролизом бромиды N-этоксикарбонилметилпиридиния бромистоводородной кислотой или воздействием никотиновой кислоты или 4-цианопиридина с бромуксусной кислотой (схема, с. 1648). В отличие от ранних опытов ангидридной конденсации [3, 6], в согласии с данными статьи [8] в качестве растворителя были использованы ацетонитрил или уксусная кислота. Оказалось, что на удивление легко реагирует 4-нитрофталевая кислота в растворе ацетонитрила и с высокими выходами образуются соответствующие бетаины II [9]. 4-Нитрофталевая кислота дает лучшие результаты, чем заведомо приготовленный 4-нитрофталевый ангидрид. Хороший выход бетаинов дает также 4,5-дибромфталевая кислота, хуже реагируют 4-бром- и 4-иодфталевые



I а  $R^2 = R^3 = \text{H}$ ; б  $R^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $R^3 = \text{H}$ ; в  $R^2 = \text{NH}_2$ ,  $R^3 = \text{H}$ ; г  $R^2 = \text{CN}$ ,  $R^3 = \text{H}$ ;  
 д  $R^2, R^3 = \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ; е  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{COO}^-$ ,  $\text{Br}^-$  — отсутствует. II а  $R = \text{NO}_2$ ,  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$ ;  
 б  $R = \text{NO}_2$ ,  $R^1 = R^3 = \text{H}$ ,  $R^2 = 4$ -нитрофталимидо; в  $R = \text{NO}_2$ ,  $R^1 = R^3 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; г  $R = \text{NO}_2$ ,  
 $R^1 = R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{COOH}$ ; д  $R = \text{NO}_2$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2, R^3 = \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ; е  $R = \text{I}$ ,  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$ ;  
 ж  $R = \text{Br}$ ,  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$ ; з  $R = \text{Br}$ ,  $R^1 = R^3 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; и  $R = R^1 = \text{Br}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{H}$ ;  
 к  $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$ ; л  $R = \text{NHCOCH}_3$ ,  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$ ; м  $R = R^1 = R^3 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{CN}$ .  
 III а  $R^2 = R^3 = \text{H}$ ; б  $R^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $R^3 = \text{H}$ . IV а  $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$ , б  $R^2 = R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ;  
 в  $R^2 = R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = t\text{-Bu}$ ; г  $R^2 = R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_6$ ; д  $R^2 = R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{HOOCCH}_2$ ;  
 е  $R^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ; ж  $R^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{HOOCCH}_2$

кислоты. Наименьшие выходы наблюдаются при использовании 4-третбутил- и 4-ацетиламинофталевых кислот.

Специальный случай представляет реакция пиромеллитового ангидрида с бромидом N-карбоксиметилпиридиния. Пиромеллитовый ангидрид содержит две активные ангидридные группировки; реакция в растворе уксусной кислоты проходит только с одной группировкой и с хорошим выходом образуется новое производное соединение — ангидрид N-(5,6-дикарбокси-1H-инден-1,3(2H)-дион-2-ил)пиридинийбетаина (III). Аналогично реакция идет с бромидом N-карбоксиметил-4-диметиламинопиридиния.

Синтезы новых бетаинов показали, что реакции можно провести с использованием растворителя, успешно можно использовать замещенные фталевые кислоты вместо ангидридов и исключительное значение имеют электронные эффекты заместителей во фталальном кольце. Их можно расположить в ряд, соответствующий выходу бетаинов:  $(\text{CO})_2\text{O} > \text{NO}_2 > \text{Br} > \text{I} > \text{H} > t\text{-Bu} > \text{AcNH} > (\text{CO})_2\text{C}$ . В то же время введение донорных заместителей в положение 4 пиридиниевого кольца понижает выход продукта. Возможно, это объясняется тем, что электронодонорное действие заместителя понижает  $\text{CH}$ -кислотность N-карбоксиметилзамещенного пиридина. Отрыв протона от него основным катализатором, создающим нуклеофильный центр, таким образом, затрудняется.

## Спектральные характеристики соединений Па—м и Ша,б

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	УФ спектр, $\lambda_{\text{max}}$ , нм (ε)	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д.	Растворитель
Па	1615, 1573, 1545, 1510	305, 319, 332, 406* (диоксан)	7,95 (H, д, 7-Н); 8,31 (H, д, 7-Н); 8,48 (1H, д, д, 6-Н); 8,71 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H); 9,71 (2H, д, 2'-H, 6'-H) *2	DMCO
Пб	1733, 1688, 1661, 1586, 1547, 1510	300, 407, 423* (диоксан)	*2	
Пв	1673, 1652, 1637, 1614, 1582, 1561, 1520	372, 386, 404* (диоксан)	*2	
Пг	1740, 1726, 1711, 1673, 1625, 1580, 1516	296, 320, 414* (диоксан)	—	
Пд	1662, 1622, 1572, 1518, 1500	304 (15300), 372 (8700), 435 (28000) (диоксан)	—	
Пе	1612, 1570, 1546, 1521, 1508	318 (5000), 338 (2600), 410 (19800) (диоксан)	7,17 (1H, д, 7-Н); 7,66 (1H, д, 4-Н); 7,87 (1H, д, д, 6-Н); 8,02 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H); 9,71 (2H, д, 2'-H, 6'-H)	DMCO
Пж	1660, 1620, 1576	243 (29000), 253 (20700), 304 (5000), 392 (20700) (спирт)	7,33 (1H, д, 7-Н); 7,37 (1H, д, 4-Н); 7,48 (1H, д, д, 6-Н); 7,8 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H); 10,15 (2H, д, 2'-H, 6'-H)	CDCl <sub>3</sub>
Пз	1650, 1620, 1571, 1528	213 (16800), 264 (13800), 316 (9400), 358 (13200), 380 (8800), 420 (1400) (спирт)	3,20 (6H, с, Me <sub>2</sub> ); 6,21 (1H, д, 7-Н); 7,21...7,60 (4H, м, 4-Н, 6-Н, 3'-H, 5'-H); 8,95 (2H, д, 2'-H, 6'-H) *2	CDCl <sub>3</sub>
Пи	1620, 1574, 1555, 1519	306 (2300), 315 (2700), 408 (17000) (диоксан)		
Пк	1621, 1582, 1545	208 (18000), 242 (39200), 251 (4800), 257 (18400), 302 (5600), 314 (6400), 394 (20000), (спирт)	2,91 (9H, с, <i>t</i> -Bu); 6,93 (1H, д, 7-Н); 7,18 (1H, д, 4-Н); 7,64...7,71 (4H, м, 6-Н, 3'-H, 4'-H, 5'-H); 8,99 (2H, д, 2'-H, 6'-H)	DMCO
Пл	3364, 3297, 3114, 1707, 1661, 1634, 1598, 1551	271 (18400), 278 (15200), 312 (6800), 324 (7200), 401 (26400), 417 (21200) (спирт)	2,11 (3H, с, Me); 7,12 (1H, д, 7-Н); 7,50...7,97 (5H, м, 4-Н, 6-Н, 3'-H, 4'-H, 5'-H); 9,6 (1H, с, NH); 10,15 (2H, д, 2'-H, 6'-H)	CDCl <sub>3</sub>
Пм	3048, 2248, 1616, 1562	245 (16000) 313 (1800) 450 (22400) (спирт)	7,46 (4H, м, 4-Н, 5-Н, 6-Н, 7-Н); 7,60 (2H, м, 3'-H, 5'-H); 10,17 (2H, д, 2'-H, 6'-H)	CDCl <sub>3</sub>
Ша	3064, 1842, 1766, 1688, 1618, 1585	—	7,62 (2H, с, 4-Н, 7-Н); 8,11 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H); 9,69 (2H, д, 2'-H, 6'-H)	DMCO
Шб	3074, 1768, 1656, 1616, 1574	—	2,41 (6H, с, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ); 7,10 (2H, д, 3'-H, 5'-H); 7,55 (2H, с, 4-Н, 7-Н); 8,62 (2H, д, 2'-H, 6'-H)	CDCl <sub>3</sub>

\* Малорастворим для УФ. \*2 Нерастворим для ПМР.

Спектральные характеристики имидов IVа-ж

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	УФ спектр, $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ )	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м. д.	Растворитель
IVа	3188, 1774, 1722, 1632, 1560	403 (10668) (хлороформ)	7,12 (1H, с, NH); 7,66 (2H, с, 4-H, 7-H); 7,88...8,40 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H); 9,73 (2H, д, 2'-H, 6'-H)	DMCO
IVб	2920, 2845, 1760, 1710, 1620, 1580	405 (29420) (хлороформ)	0,88 (3H, т, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1,26 (30H, с, $(\text{CH}_2)_{15}$ ); 1,60 (2H, м, $\text{CH}_2$ ); 3,64 (2H, т, $\text{CH}_2$ ); 7,77 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H); 7,93 (2H, с, 4-H, 7-H); 10,17 (2H, д, 2'-H, 6'-H)	$\text{CDCl}_3$
IVв	2918, 2850, 1770, 1710, 1618, 1586	405 (14953) (метанол)	*	
IVг	3420, 2934, 2858, 1768, 1710, 1642, 1618, 1586	—	2,89 (8H, м, $(\text{CH}_2)_4$ ); 3,64 (2H, м, $\text{CH}_2$ ); 3,83 (2H, т, $\text{CH}_2$ ); 4,12 (2H, м, $\text{NH}_2$ ); 7,86 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H); 8,02 (2H, с, 4-H, 7-H); 10,06 (2H, д, 2'-H, 6'-H)	$\text{CDCl}_3$
IVд	3080, 1765, 1715, 1620, 1590	405 (14356) (хлороформ)	4,28 (2H, с, $\text{CH}_2$ ); 7,56 (2H, с, 4-H, 7-H); 8,16 (3H, м, 3'-H, 4'-H, 5'-H); 9,71 (2H, д, 2'-H, 6'-H)	DMCO
IVе	2920, 2852, 1774, 1720, 1616, 1572	—	*	
IVж	2924, 1776, 1716, 1640, 1626, 1558	379 (22304), 405 (17960) (хлороформ)	3,23 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 4,32 (2H, с, $\text{CH}_2$ ); 7,14 (2H, д, 3'-H, 5'-H); 7,63 (2H, с, 4-H, 7-H); 8,63 (2H, д, 2'-H, 6'-H)	DMCO

\* Вещество нерастворимо.

Была изучена реакционная способность ангидрида III с целью изыскания возможностей использования превращения ангидридной группировки для синтеза новых производных бетаинов. Оказалось, что ангидридная группировка в соединениях III обладает значительно пониженной реакционной способностью по сравнению со фталевым ангидридом.

Гидролиз ангидрида 5,6-дикарбоновой кислоты бетаина III дает соответствующую дикарбоновую кислоту, а взаимодействие с различными аминами приводит к образованию имидов. Реакцию с аминами проводили в растворах уксусной кислоты и диметилформамида, за исключением соединения IVв. В данном случае необходимы более жесткие условия – нагревание при 120 °C без растворителя. В УФ спектрах полученных имидов наблюдается максимум поглощения "полоса переноса заряда" в области 405 нм, для карбоксиметилимида N-(5,6-дикарбокси-1H-инден-1,3(2H)-дион-2-ил)-4-диметиламинопиридинийбетаина (IVж) появляется второй более интенсивный максимум поглощения, сдвинутый гипсохромно. Наибольшая интенсивность поглощения определена для октадецилимида N-(5,6-дикарбокси-1H-инден-1,3(2H)-дион-2-ил)пиридинийбетаина (IVб).

Характеристики полученных соединений представлены в табл. 1, 2.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Specord M-80 в парафиновом масле или гексахлорбутадие. Спектры ПМР записаны на приборе Bruker WH-90/DS в  $\text{CDCl}_3$  или  $\text{DMSO-D}_6$ , внутренний стандарт ТМС. УФ спектры сняты на приборе Specord M-40 в спирте, диоксане или хлороформе.

Синтез компонентов активной метиленовой группы. Бромид N-карбоксиметилпиридина (Ia). Раствор 8,15 мл (0,1 моль) пиридина в 70 мл ацетона добавляют к раствору 12,3 мл (0,11 моль) этилового эфира бромуксусной кислоты в 15 мл ацетона и кипятят 1 ч. Выпавшие после охлаждения белые иголки (20,2 г) отфильтровывают и затем растворяют в 15 мл воды с добавлением 7,8 мл конц. HBr. Кипятят 1 ч. Образовавшиеся после охлаждения кристаллы отфильтровывают и промывают эфиром. Выход 3,99 г (90 %).  $T_m$  183...187 °C (из спирта). Найдено, %: C 38,57; H 3,64; N 6,42; Br 36,71.  $\text{C}_7\text{H}_8\text{BrNO}_2$ . Вычислено, %: C 38,53; H 3,67; N 6,42; Br 36,69.

Бромид N-карбоксиметил-4-диметиламинопиридина (Iб). Раствор 3,36 г (0,03 моль) 4-диметиламинопиридина в 80 мл ацетона при перемешивании добавляют к раствору 3,29 мл (0,032 моль) этилового эфира бромуксусной кислоты в 15 мл ацетона и кипятят 1 ч. Выпавшие после охлаждения белые иголки (8,30 г) отфильтровывают и промывают ацетоном или эфиром. После этого растворяют 8,08 г (0,027 моль) бромид N-этоксикарбонил-4-диметиламинопиридина в 65 мл воды, добавляют 16 мл конц. HBr и кипятят 2 ч. Охлаждают и упаривают в вакууме досуха. Выпавшие белые кристаллы промывают ацетоном. Выход 7,0 г (96 %).  $T_m$  241...243 °C (из смеси этанол-этилацетат, 3 : 2). Найдено, %: C 40,95; H 5,19; N 10,98; Br 30,45.  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 41,40; H 5,02; N 10,73; Br 30,60.

Бромид N-карбоксиметил-4-аминопиридина (Iв). К раствору 9,41 г (0,1 моль) 4-аминопиридина в 70 мл ацетона добавляют 12,3 мл (0,11 моль) этилового эфира бромуксусной кислоты и кипятят 1 ч. Выпавшие кристаллы (23,24 г) отфильтровывают и на фильтре промывают ацетоном. Кристаллизуют из спирта. Далее 6,7 г (0,0257 моль) бромид N-карбоксиметил-4-аминопиридина растворяют в 30 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл конц. HBr и кипятят 1 ч. Охлаждают до комнатной температуры и упаривают в вакууме досуха. Выпавшие белые кристаллы заливают 50 мл ацетона и отфильтровывают. Выход 5,74 г (96 %).  $T_m$  256...257 °C (из спирта). Найдено, %: C 36,10; H 3,97; N 12,11; Br 34,36.  $\text{C}_7\text{H}_8\text{BrN}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 36,07; H 3,89; N 12,02; Br 34,28.

Бромид N-карбоксиметил-4-цианопиридина (Iг). Раствор 1,53 г (0,01 моль) бромуксусной кислоты и 1,04 г (0,01 моль) цианопиридина в 10 мл ацетонитрила нагревают 1 ч, выпавшие белые кристаллы отфильтровывают. Выход 3 г (84%).  $T_m$  218...220 °C (из спирта). Найдено, %: C 39,49; H 2,90; N 11,56; Br 32,92.  $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 39,51; H 2,87; N 11,52; Br 32,92.

Бромид N-карбоксиметилизохинолина (Iд). Раствор 11,7 мл (0,1 моль) изохинолина в 100 мл ацетона при перемешивании добавляют к 13,4 мл (0,12 моль) этилового эфира бромуксусной кислоты. Перемешивают при  $-20^\circ\text{C}$  1 ч, затем 15 мин. Выпавшие кристаллы (21,02 г) отфильтровывают и на фильтре промывают ацетоном и эфиром. После этого к раствору 16 г (0,054 моль) бромид N-этоксикарбонилметилизохинолина в 100 мл воды приливают 25 мл конц. HBr и кипятят 1 ч. Охлаждают до комнатной температуры и упаривают досуха, добавляют 200 мл ацетона. По охлаждению отфильтровывают кристаллы белого цвета. Выход 14,08 г (97%).  $T_m$  185...187 °C (из спирта). Найдено, %: C 49,29; H 3,92; N 4,48; Br 29,70.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrNO}_2$ . Вычислено, %: C 49,28; H 3,76; N 5,22; Br 29,80.

Бетаин N-карбоксиметил-3-карбоксипиридина (Iе) • NaBr. Суспендируют 2,11 г (0,017 моль) никотиновой кислоты в 25 мл воды. При перемешивании добавляют эквивалентное количество раствора гидроксида натрия. Осадок растворяется. При перемешивании добавляют раствор 2,79 г (0,02 моль) бромуксусной кислоты в 15 мл воды, нагревают раствор до кипения и перемешивают 1 ч, затем упаривают до получения сиропообразной жидкости. Приливают 60 мл этанола, охлаждают и осадок отфильтровывают, промывают ацетоном и эфиром. Получают 2,5 г (52%) смеси бетаина Iе с бромистым натрием (1 : 1). Без разделения и очистки смесь используют в дальнейших синтезах. Найдено, %: Br 28,72.  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4 \cdot \text{NaBr}$ . Вычислено, %: Br 28,13.

Синтез бетаинов ангидридной конденсацией. N-(5-Нитро-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)пиридинийбетаин (IIа). К смеси 2,53 г (0,012 моль) 4-нитрофталевой кислоты и 2,18 г (0,01 моль) бромид N-карбоксиметилпиридина добавляют 25 мл ацетонитрила, затем при перемешивании 3,3 мл (0,035 моль) уксусного ангидрида и 5,6 мл (0,04 моль) триэтиламина. Продолжая перемешивание, нагревают смесь до кипения и продолжают нагревание 1 ч. Смесь охлаждают и через несколько часов добавляют 25 мл воды. Кристаллы бетаина красно-фиолетового цвета отфильтровывают, промывают водой, потом ацетоном. Сушат при 110...130 °C. Выход 2,47 г (92%).  $T_m$  287...289 °C (из 75% водного ДМФА). Найдено, %: C 62,85; H 3,00; N 10,59.  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 62,69; H 3,01; N 10,44.

N-(5-Нитро-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)-4'-(4-нитрофтальимидо)пиридинийбетаин (IIб). К смеси 13 г (0,062 моль) 4-нитрофталевой кислоты и 5 г (0,021 моль) бромид N-карбоксиметил-4-аминопиридина добавляют 50 мл смеси ацетонитрил-уксусная кислота, 2 : 3, и при

перемешивании нагревают до кипения. Прибавляют 70 мл (0,5 моль) триэтиламина и 14 мл (0,148 моль) уксусного ангидрида, кипячение продолжают 45 мин. Выпавший после охлаждения осадок темно-желтого цвета отфильтровывают и промывают на фильтре водой и ацетоном. Сушат при 120°C. Полученное вещество практически не растворяется в органических растворителях и используется без очистки. Выход 8,63 г (88 %).

**N-(5-Нитро-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)-(4'-диметиламино)пиридинийбетаин (Пв).** К смеси 1,66 г (0,0079 моль) 4-нитрофталевоы кислоты и 1,71 г (0,0065 моль) бромида N-карбоксиметил-4-диметиламинопиридиния добавляют 25 мл ацетонитрила. Затем при перемешивании приливают 13,7 мл (0,099 моль) триэтиламина, перемешивают 5 мин и добавляют 2,2 мл (0,023 моль) уксусного ангидрида. Продолжая перемешивание, кипятят на водяной бане 1 ч. После охлаждения в течение нескольких часов приливают 25 мл воды. Выпавшие кристаллы темно-красного цвета отфильтровывают и промывают на фильтре водой и ацетоном. Сушат при 100...130°C. Выход 1,13 г (56 %).  $T_{\text{пл}} > 450^\circ$  (из ДМФА). Найдено, %: С 61,72; Н 4,20; N 13,67.  $C_{16}H_{13}N_5O_4$ . Вычислено, %: С 61,73; Н 4,20; N 13,49.

**N-(5-Нитро-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)-(3-карбоксы)пиридинийбетаин (Пг).** К смеси 2,23 г (0,0106 моль) 4-нитрофталевоы кислоты с 1,59 г смеси бетаина N-карбоксиметил-3-карбоксыпиридиния с бромистым натрием (смесь содержит примерно 0,0056 моль бетаина) добавляют 50 мл смеси ацетонитрила и уксусной кислоты (3 : 2), затем при перемешивании приливают 14,7 мл (0,106 моль) триэтиламина и 5,0 мл (0,053 моль) уксусного ангидрида. Продолжая перемешивание, кипятят на водяной бане 2 ч. Смесь охлаждают до комнатной температуры и упаривают в вакууме. Приливают 100 мл воды. Выпавший осадок темно-оранжевого цвета отфильтровывают и промывают водой. Выход 0,99 г (57%).  $T_{\text{пл}} 304...305^\circ\text{C}$  (из 50% АсОН). Найдено, %: С 57,00; Н 2,67; N 8,64.  $C_{15}H_8N_2O_6$ . Вычислено, %: С 57,70; Н 2,58; N 8,97.

**N-(5-Нитро-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)изохинолинийбетаин (Пд).** К смеси 2,53 г (0,012 моль) 4-нитрофталевоы кислоты и 2,68 г (0,01 моль) бромида N-карбоксиметилизохинолиния в 25 мл ацетонитрила при перемешивании прибавляют 7 мл (0,05 моль) триэтиламина, перемешивают еще 5 мин и добавляют 3,3 мл (0,035 моль) уксусного ангидрида. Продолжая перемешивание, кипятят на водяной бане 1 ч. После охлаждения через несколько часов приливают 25 мл воды. Выпавшие кристаллы красного цвета отфильтровывают и промывают на фильтре водой, потом ацетоном. Сушат при 110...130°C. Выход 2,08 г (65%).  $T_{\text{пл}} 316...318^\circ\text{C}$  (из 88% водного ДМФА). Найдено, %: С 68,01; Н 3,03; N 8,73.  $C_{18}H_{10}N_2O_4$ . Вычислено, %: С 67,9; Н 3,10; N 8,80.

**N-(5-Иод-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)пиридинийбетаин (Пе).** К смеси 3,24 г (0,011 моль) 4-иодфталевоы кислоты и 2,62 г (0,012 моль) бромида N-карбоксиметилпиридиния в 30 мл ацетонитрила при перемешивании добавляют 9,2 мл (0,066 моль) триэтиламина, перемешивают еще 5 мин и добавляют 9,2 мл (0,097 моль) уксусного ангидрида. Продолжая перемешивание, кипятят на водяной бане 1 ч. После охлаждения через несколько часов приливают 25 мл воды. Выпавшие кристаллы оранжево-желтого цвета отфильтровывают и промывают на фильтре водой, затем ацетоном. Сушат при 80°C. Перекристаллизовывают из этанола с добавлением окиси алюминия. Выход 2,49 г (65%).  $T_{\text{пл}} 240...242^\circ\text{C}$ . Найдено, %: С 48,1; Н 2,55; N 4,08; I 36,56.  $C_{14}H_8INO_2$ . Вычислено, %: С 48,16; Н 2,31; N 4,01; I 36,35.

**N-(5-Бром-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)пиридинийбетаин (Пж).** К смеси 2,94 г (0,012 моль) 4-бромфталевоы кислоты и 2,18 г (0,01 моль) бромида N-карбоксиметилпиридиния в 30 мл ацетонитрила при перемешивании и кипячении добавляют 5,6 мл (0,04 моль) триэтиламина и 3,3 мл (0,035 моль) уксусного ангидрида. Продолжая перемешивание, кипятят 45 мин. После охлаждения через несколько часов приливают 25 мл воды. Выпавшие кристаллы ярко-оранжевого цвета отфильтровывают и промывают на фильтре водой, затем ацетоном. Выход 1,67 г (55%).  $T_{\text{пл}} 244...245^\circ\text{C}$ . Найдено, %: С 55,15; Н 2,97; N 4,29; Br 26,20.  $C_{14}H_8BrNO_2$ . Вычислено, %: С 55,66; Н 2,67; N 4,64; Br 26,45.

**N-(5-Бром-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)-(4-диметиламино)пиридинийбетаин (Пз).** К смеси 2,94 г (0,012 моль) 4-бромфталевоы кислоты и 2,61 г (0,01 моль) N-карбоксиметил-4-диметиламинопиридиния в 25 мл ацетонитрила при перемешивании и кипячении добавляют 5,6 мл (0,04 моль) триэтиламина и 3,3 мл (0,035 моль) уксусного ангидрида. Продолжая перемешивание, кипятят 30 мин. После охлаждения через несколько часов приливают 50 мл воды и отфильтровывают оранжево-желтые кристаллы бетаина. Промывают на фильтре водой, затем ацетоном. Выход 1,21 г (35%).  $T_{\text{пл}} 319...320^\circ\text{C}$  (из 60% водного ДМФА). Найдено, %: С 55,05; Н 3,97; N 7,82; Br 23,01.  $C_{16}H_{13}BrN_2O_2$ . Вычислено, %: С 55,66; Н 3,80; N 8,12; Br 23,15.

**N-(4,5-Дибром-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)пиридинийбетаин (Пи).** К смеси 4,57 г (0,012 моль) 4,5-дибромфталевоы кислоты и 2,18 г (0,01 моль) бромида N-карбоксиметилпиридиния в 25 мл ацетонитрила при перемешивании добавляют 5,6 мл (0,04 моль) триэтиламина и 3,3 мл (0,035 моль) уксусного ангидрида. Продолжая перемешивание, кипятят на водяной бане 30 мин. После охлаждения через несколько часов приливают 25 мл воды и отфильтровывают ярко-желтые кристаллы бетаина, промывают на фильтре водой, затем ацетоном. Выход 3,6 г (94%).  $T_{\text{пл}} 115^\circ\text{C}$  (из ДМФА). Найдено, %: С 43,65; Н 2,06; N 3,50; Br 42,17.  $C_{14}H_7Br_2NO_2$ . Вычислено, %: С 44,13; Н 1,85; N 3,68; Br 41,94.

**N-(5-трет-Бутил-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)пиридинийбетаин (Пк).** К смеси 4,085 г (0,02 моль) 4-трет-бутилфталевой кислоты и 3,361 г (0,02 моль) бромида N-карбоксиметилпиридиния в 50 мл ацетонитрила при перемешивании и кипячении добавляют 28 мл (0,20 моль) триэтиламина и 6,6 мл (0,07 моль) уксусного ангидрида. Продолжая перемешивание, кипятят 5 мин. Упаривают растворитель до половины первоначального объема, приливают 100 мл горячей воды и отфильтровывают темно-желтые кристаллы бетаина. Осадок высушивают, растворяют в 600 мл ацетона и хроматографируют на колонке с 150 г окиси алюминия. Выход 2,19 г (39%).  $T_{\text{пл}} 205\text{--}207^{\circ}\text{C}$  (из смеси этанол-гексан, 3 : 7). Найдено, %: С 77,66; Н 6,49; N 5,19.  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: С 77,40; Н 6,50; N 5,01.

**N-(5-Ацетиламино-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)пиридинийбетаин (Пл).** К раствору 2,52 г (0,0123 моль) ангидрида 4-ацетиламинофталевой кислоты и 2,29 г (0,0074 моль) двойной соли хлорида бетаина N-карбоксиметилпиридиния в 20 мл уксусной кислоты при перемешивании добавляют 10 мл (0,072 моль) триэтиламина и 10 мл (0,106 моль) уксусного ангидрида. Продолжая перемешивание, кипятят 5 мин. После охлаждения через несколько часов приливают 25 мл воды и конц. NaOH до щелочной реакции. После охлаждения отфильтровывают выпавшие оранжевые кристаллы и промывают на фильтре водой. Сушат при 110...120°C. Выход 1,10 г (32%).  $T_{\text{пл}} 300\text{--}304^{\circ}\text{C}$  (из воды). Найдено, %: С 68,10; Н 4,53; N 9,7.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 68,56; Н 4,32; N 9,99.

**N-(1Н-Инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)-4'-цианопиридинийбетаин (Пм).** Смесь 0,2 г (0,0013 моль) фталевого ангидрида и 0,3 г (0,0013 моль) соединения Iг перемешивают при 75°C в присутствии 1,4 мл (0,101 моль) триэтиламина и 0,33 мл (0,003 моль) уксусного ангидрида. После охлаждения смесь упаривают и образовавшееся масло растирают со спиртом. Отфильтровывают кристаллы темно-желтого цвета. Выход 0,22 г (65%).  $T_{\text{пл}} 258\text{--}260^{\circ}\text{C}$  (из смеси этанол-гексан, 3 : 7). Найдено, %: С 72,60; Н 3,18; N 11,71.  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 72,58; 3,23; N 11,29.

**Ангидрид N-(5,6-дикарбокси-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)пиридинийбетаина (Ша).** Раствор 4,36 г (0,02 моль) диангидрида пиромеллитовой кислоты и 4,13 г (0,02 моль) бромида N-карбоксиметилпиридиния в 40 мл уксусной кислоты кипятят 15 мин в присутствии 19,9 мл (0,143 моль) триэтиламина и 7,78 мл (0,082 моль) уксусного ангидрида. Выпавшие после охлаждения кристаллы красного цвета отфильтровывают и промывают на фильтре эфиром. Выход 3,40 г (58%).  $T_{\text{пл}} 360\text{--}370^{\circ}\text{C}$  (из смеси ДМФА- $\text{Ac}_2\text{O}$ , 14 : 1). Найдено, %: С 65,42; Н 2,45; N 4,62.  $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{NO}_5$ . Вычислено, %: С 65,54; Н 2,41; N 4,78.

**Ангидрид N-(5,6-дикарбокси-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)-4'-диметиламинопиридинийбетаина (Шб).** Смесь 2,00 г (0,009 моль) диангидрида пиромеллитовой кислоты, 1,28 г (0,009 моль) бромида N-карбоксиметил-4-диметиламинопиридиния и 25 мл уксусной кислоты в присутствии 3,6 мл (0,026 моль) триэтиламина и 9,0 мл (0,095 моль) уксусного ангидрида кипятят 15 мин. Выпавшие после охлаждения красные кристаллы отфильтровывают и промывают на фильтре эфиром. Выход 1,7 г (63%).  $T_{\text{пл}} 358\text{--}360^{\circ}\text{C}$  (из смеси ДМФА- $\text{Ac}_2\text{O}$ , 14 : 1). Найдено, %: С 64,11; Н 3,59; N 8,43.  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 64,28; Н 3,57; N 8,33.

**Синтез имидов. Имид N-(5,6-дикарбокси-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)пиридинийбетаина (IVa).** Раствор 0,06 г (1 ммоль) мочевины и 0,3 г (1 ммоль) ангидрида Ша в 15 мл ДМФА кипятят 1 ч в 15 мл диметилформамида. Выпавшие темно-желтые кристаллы отфильтровывают и кристаллизуют из смеси диметилформамид-ацетонитрил, 2 : 1. Выход 0,17 г (58,2 %).  $T_{\text{пл}} 243\text{--}245^{\circ}\text{C}$  (с разл.). Найдено, %: С 65,14; Н 2,83; N 9,99.  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 65,75; Н 2,74; N 9,59.

**Октадециламид N-(5,6-дикарбокси-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)пиридинийбетаина (IVб).** Раствор 0,21 г (0,8 ммоль) октадециламина и 0,23 г (0,8 ммоль) соединения Ша в 15 мл уксусной кислоты кипятят 12 ч. Выпавшие после охлаждения кристаллы темно-красного цвета кристаллизуют из смеси этанол-нитрометан, 4 : 1. Выход 0,22 г (50%).  $T_{\text{пл}} 200^{\circ}\text{C}$ . Найдено, %: С 74,33; Н 8,02; N 4,99.  $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 75,02; Н 8,15; N 5,15.

**трет-Бутилмид N-(5,6-дикарбокси-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)пиридинийбетаина (IVв).** Смесь 0,1 г (0,3 ммоль) соединения Ша с избытком трет-бутиламина нагревают на сплаве Вуда при 120°C. Отгоняют непрореагировавший амин и получают кристаллы красно-оранжевого цвета. Выход 0,07 г (60%).  $T_{\text{пл}} 160\text{--}165^{\circ}\text{C}$  (из спирта). Найдено, %: С 68,91; Н 4,97; N 7,99.  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 68,96; Н 4,59; N 8,05.

**(6-Аминогексил)имид N-(5,6-дикарбокси-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)пиридинийбетаина (IVг).** Раствор 0,12 г (1 ммоль) гексаметилендиамина и 0,3 г (1 ммоль) соединения Ша в 30 мл уксусной кислоты кипятят 5 ч. Выпавшие после охлаждения ярко-оранжевые кристаллы кристаллизуют из смеси этанол-нитрометан, 4 : 1. Выход 0,26 г (65%).  $T_{\text{пл}} 265\text{--}267^{\circ}\text{C}$ . Найдено, %: С 67,05; Н 5,50; N 10,24.  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 67,52; Н 5,41; N 10,74.

**Карбоксиметилимид N-(5,6-дикарбокси-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)пиридинийбетаина (IVд).** Раствор 0,05 г (0,67 ммоль) аминоуксусной кислоты и 0,2 г (0,68 ммоль) соединения Ша в ДМФА кипятят 20 мин. Выпавшие после охлаждения красные кристаллы кристаллизуют из этанола. Выход 0,2 г (80%).  $T_{\text{разл}} > 360^{\circ}\text{C}$ . Найдено, %: С 62,03; Н 3,07; N 8,25.  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 61,83; Н 2,88; N 8,01.

**Октадециламид N-(5,6-дикарбокси-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)-4'-диметиламинопиридинийбетаина (IVe).** Раствор 0,39 г (1,5 ммоль) октадециламина и 0,5 г (1,5 ммоль) соединения Шб в

15 мл уксусной кислоты кипятят 2 ч. Выпавшие после охлаждения фиолетово-коричневые кристаллы кристаллизуют из смеси этанол-этилацетат, 3:7. Выход 0,5 г (57,5 %).  $T_{пл}$  130...135°C. Найдено, %: С 73,72; Н 8,06; N 7,13.  $C_{36}H_{49}N_3O_4$ . Вычислено, %: С 73,61; Н 8,41; N 7,15.

**Карбоксиметилимид** N-(5,6-дикарбокси-1Н-инден-1,3(2Н)-дион-2-ил)-4'-диметиламинопиридинийбегаяна (IVж). Смесь 0,05 г (0,67 ммоль) аминooksусной кислоты и 0,2 г (0,60 ммоль) соединения Шб растворяют в 10 мл уксусной кислоты с добавлением 0,05 г безводного ацетата натрия и кипятят 2 ч. Раствор мутнеет, выпадающий осадок коричневого цвета отфильтровывают и кристаллизуют из воды. Перекристаллизованный осадок растворяют в воде и добавляют НВг до кислой реакции. Раствор мутнеет, и выпадает осадок красного цвета. Перекристаллизовывают из смеси ацетонитрил-диметилформамид, 1:2. Выход 0,15 г (65 %).  $T_{пл} > 300^\circ\text{C}$ . Найдено, %: С 60,45; Н 3,93; N 10,57.  $C_{20}H_{15}N_3O_6$ . Вычислено, %: С 61,16; Н 3,86; N 10,69.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Silinch E. A., Taure L. F.* // Phys. Stat. Sol. – 1969. – Vol. 32. – P. 847.
2. *Muzikante I., Fonavs E., Silinch E. A., Yang B., Ciuchi F., Dubini B., Hönig D.* // Supramolec. Sci. – 1997. – Vol. 4. – P. 399.
3. *Rutkis MS. A., Gerca L. E., Silinch E. A., Neilands O. Y., Roze M. P., Berzins E. L., Klimkans A. B., Larsson S.* // Advanced materials for optics and electronics. – 1993. – Vol. 2. – P. 319.
4. А. с. 228669 СССР / *Нейланд О. Я., Павар А. П.* // Б. И. – 1968. – Т. 45. – № 32. – С. 11.
5. *Нейланд О. Я., Павар А. П.* // ЖОрХ. – 1970. – Т. 6. – С. 634.
6. *Нейланд О. Я., Краузе А. А.* // ХГС. – 1980. – № 12. – С. 1637.
7. *Райскума И. К., Нейланд О. Я., Кампаре Р. Б.* // ХГС. – 1991. – № 6. – С. 771.
8. *Паулиньш Л. Л., Пукитис Г. Г., Нейланд О. Я.* // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. – 1985. – № 5. – С. 612.
9. А. с. 1023763 СССР / *Нейланд О. Я., Пукитис Г. Г.* – 1983.

*Рижский технический университет,  
Рига LV-1048, Латвия  
e-mail: neilands @ ktf.rtu.lv*

*Поступило в редакцию 08.09.98*