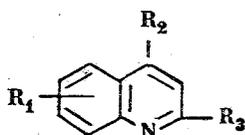


Таблица



Брутто-формула	Элементарный анализ, %							
	С		Н		Cl		N	
	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ · 2HCl	49,50	49,82	4,66	4,84	24,14	24,56	9,22	9,69
	49,53		4,88		25,03		9,54	
C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ · 2HCl	50,20	49,82	4,45	4,84	24,77	24,56	9,50	9,69
	50,37		5,09		24,77		9,28	
C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₅	63,64	63,69	5,95	6,15	—	—	7,96	7,82
	63,95		6,15				7,80	
C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₅	63,63	63,69	6,07	6,15	—	—	8,07	7,82
	63,65		6,03		—	—	8,02	
C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₄ · 2HCl · 2H ₂ O	51,66	51,23	4,65	4,94	15,83	15,95	6,43	6,29
					15,62		6,16	
C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₇	—	—	—	—	—	—	6,04	5,85
							6,10	

УДК 542.953.2+547.831+543.422

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

XLV. СТИРИЛЫ ИЗ N-АРИЛХИНАЛЬДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ

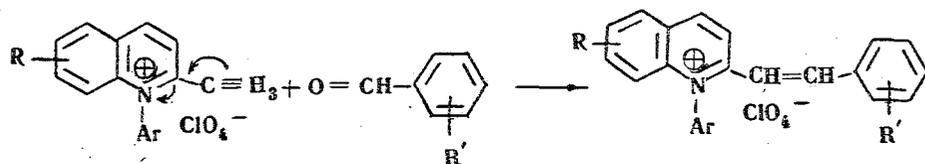
Г. Т. Пилюгин, О. Е. Петренко

Черновицкий государственный университет

Поступило 3 I 1964

Конденсацией N-арилхинальдиниевых солей с бензальдегидом и его *o*- и *p*-оксизамещенными получен ряд стироловых производных. Максимумы поглощения оксистиролов батохромно смещены на 12—34 мкм по сравнению с их незамещенными аналогами. Переход солей оксистиролов в основания связан с углублением окраски на 90—130 мкм.

Относительная подвижность водородных атомов метильных групп N-галогенарилатов хинальдина, вызванная сопряжением этой группы с катионным центром, обуславливает довольно легкое протекание реакций конденсации ониевых солей с ароматическими альдегидами. Продолжая исследования в этом направлении, мы ввели в конденсацию с четвертичными солями бензойный альдегид и его орто- и параоксизамещенные. Исходные соли были синтезированы циклизацией соответствующих вторичных ароматических аминов с уксусным альдегидом в кислой среде по разработанным ранее методикам^{1,2}.



Для полученных красителей (таблица) сняты спектры в 96% этаноле в нейтральной и щелочной средах.

Соединения I—XIII сравнительно высоко окрашены и имеют низкие значения молекулярных экстинкций. Их полосы поглощения лежат в узком интервале длин волн, и изменение структуры хинолинового ядра незначительно сказывается на их светопоглощении. Небольшое гипсохромное смещение максимума поглощения вызывает оксигруппа в *o*-положении N-фенильного ядра (I и II, V и VI), меньшее действие в этом же направлении оказывает ацетоксигруппа (I и III, V и VII). Влияние этих же групп в *n*-положении фенила несколько ослабевает, и максимумы поглощения соединений V и VIII почти совпадают. Эти факты находятся в соответствии с действием группы OH как донора электронов, приводящим к увеличению электроотрицательности хинолина, возрастанию асимметрии молекулы и наблюдаемому гипсохромному сдвигу. Отсюда становится понятным и повышение окраски этих соединений в щелочном растворе (на 2—4 мк).

Значительно глубже окрашены продукты конденсации солей с изомерными *o*- и *n*-оксисбензальдегидами. Наблюдаемый здесь bathochromный сдвиг, как известно, является результатом сопряжения свободных электронных пар кислорода с π -электронами конъюгированной цепи молекулы, приводящего к более полному выравниванию простых и двойных связей. Интересно отметить, что у *n*-оксистирилов смещение максимума по сравнению с незамещенными больше, чем у соответствующих *o*-оксистирилов, что, вероятно, связано с некоторыми пространственными затруднениями у последних. Наиболее глубокая окраска появляется у оксистирилов в щелочном растворе вследствие отщепления элементов кислоты и образования оснований, у которых обе структуры — неполярная и биполярная — представлены в молекуле в равной мере^{4,5}. Смещение поглощения этих красителей в длинноволновую область составляет 90—130 мк.

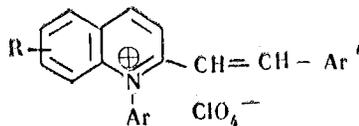
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(1-*o*-Оксифенил-5,6-бензохинолин-2)-*n*-оксистирилперхлорат (XIX). 0,4 г 1-*o*-оксифенил-5,6-бензохинолина динийперхлората, 0,2 г *n*-оксисбензальдегида и 3 мл пиридина нагревали при слабом кипении 30 минут. Осажденный водой краситель промывали несколько раз горячей водой и перекристаллизовывали из изобутилового спирта с прибавлением капли хлорной кислоты. Т. пл. 286° (разл.). Выход 0,38 г (77%). Найдено: N 2,91, 2,94%. C₂₇H₂₀ClNO₆. Вычислено: N 2,87%.

Остальные стирилы были получены аналогично.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Пилюгин, Е. П. Опанасенко, О. Е. Петренко, ЖОХ, 1963, 33, 3228.
2. Г. Т. Пилюгин, О. Е. Петренко, Е. П. Опанасенко, ЖОХ, 1964, 34, 3333.



Соединение	R	Ar	Ar'	λ_{max} , м.к.	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-4}$	λ_{max} в щелочном растворе, м.к.	Выход, %	Т. пл., °С	Брутто-формула	Содержание N, %		
										найдено	вычислено	
I	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	425			70	258—260	C ₂₃ H ₁₈ ClNO ₄	3,18; 3,24	3,43	
II	H	<i>o</i> -HO—C ₆ H ₄		416	0,96	413	32	276	C ₂₃ H ₁₈ ClNO ₅	3,06; 3,18	3,30	
III	H	<i>o</i> -CH ₃ —CO—O—C ₆ H ₄		419	0,98		86	189	C ₂₅ H ₂₀ ClNO ₆	2,88; 2,92	3,01	
IV	H	<i>o</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄		429			45	216	C ₂₄ H ₂₀ ClNO ₅	3,16; 2,24	3,20	
V	5,6-бензо	C ₆ H ₅		436	1,26		69	244—245 (разл.)	C ₂₇ H ₂₀ ClNO ₄	2,89; 2,94	3,05	
VI	"	<i>o</i> -HO—C ₆ H ₄		427	1,3		60	253 (разл.)	C ₂₇ H ₂₀ ClNO ₅	2,84; 2,88	2,96	
VII	"	<i>o</i> -CH ₃ —CO—O—C ₆ H ₄		430	1,25		80	224	C ₂₉ H ₂₂ ClNO ₆	2,60; 2,64	2,71	
VIII	"	<i>n</i> -HO—C ₆ H ₄		434	1,3	432	68	244—246 (разл.)	C ₂₇ H ₂₀ ClNO ₅	2,86; 2,90	2,96	
IX	"	<i>n</i> -CH ₃ —CO—O—C ₆ H ₄		432	1,3							
X	6-OH	α -C ₁₀ H ₇		432	1,3		54	236—237	C ₂₇ H ₂₀ ClNO ₅	2,79; 2,84	2,96	
XI	7,8-бензо	<i>o</i> -HO—C ₆ H ₄		422	1,24	418	57	238	C ₂₇ H ₂₀ ClNO ₅	2,79; 2,90	2,96	
XII	"	<i>o</i> -CH ₃ —CO—O—C ₆ H ₄		424	1,40							
XIII	"	<i>o</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄		429	1,2		56	249	C ₂₈ H ₂₂ ClNO ₅	2,76; 2,84	2,88	
XIV	H	C ₆ H ₅		C ₆ H ₄	450 (3)	25*						
XV	H	<i>o</i> -HO—C ₆ H ₄			442	26	545	78	271	C ₂₃ H ₁₈ ClNO ₆	3,11; 3,16	3,19
XVI	H	<i>o</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	450		21	574	90	253 (разл.)	C ₂₄ H ₂₀ ClNO ₆	2,96; 3,11	3,09	
XVII	6-OH	α -C ₁₀ H ₇	455		23	565						
XVIII	5,6-бензо	<i>n</i> -HO—C ₆ H ₄	456		22	562	84	264—265	C ₂₇ H ₂₀ ClNO ₆	2,80; 2,78	2,87	
XIX	"	<i>o</i> -HO—C ₆ H ₄	455		28	544	77	286 (разл.)	C ₂₇ H ₂₀ ClNO ₆	2,91; 2,94	2,87	
XX	7,8-бензо	<i>o</i> -HO—C ₆ H ₄	456		34	550	80	277—278	C ₂₇ H ₂₀ ClNO ₆	2,78; 2,90	2,87	
XXI	"	<i>o</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	460		31	580	70	271 (разл.)	C ₂₈ H ₂₂ ClNO ₆	2,63; 2,59	2,78	
XXII	H	<i>o</i> -HO—C ₆ H ₄	432		16	546	64	251 (разл.)	C ₂₃ H ₁₈ ClNO ₆	3,02; 3,07	3,19	
XXIII	H	<i>o</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	436		7	584	88	234—235	C ₂₄ H ₂₀ ClNO ₆	2,84; 2,89	3,09	
XXIV	6-OH	α -C ₁₀ H ₇	450		18	560	66	258—259	C ₂₇ H ₂₀ ClNO ₆	2,70; 2,68	2,87	
XXV	5,6-бензо	<i>n</i> -HO—C ₆ H ₄	446		12	560	72	258—260	C ₂₇ H ₂₀ ClNO ₆	2,69; 2,80	2,87	
XXVI	"	<i>o</i> -HO—C ₆ H ₄	454		27	544	60	281	C ₂₇ H ₂₀ ClNO ₆	2,71; 2,80	2,87	
XXVII	7,8-бензо	<i>o</i> -HO—C ₆ H ₄	450		28	550	62	248—249	C ₂₇ H ₂₀ ClNO ₆	2,71; 2,81	2,87	
XXVIII	"	<i>o</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	450		21	584	65	219	C ₂₈ H ₂₂ ClNO ₆	2,61; 2,68	2,78	

*Сдвиг λ_{max} по сравнению с незамещ.

3. Г. Т. Пилугин, И. Н. Чернюк, ЖОХ, 1961, 31, 1585.
4. А. И. Киприанов, В. Е. Петрунькин, ЖОХ, 1940, 10, 613.
5. А. И. Киприанов, Е. С. Тимошенко, ЖОХ, 1947, 17, 1468.

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF SYNTHETIC DYES

XLV. STYRYLS FROM N-ARYLQUINALDINE SALTS

G. T. Pilyugin, O. E. Petrenko
Chernovtsy State University

Received January 3, 1964

By condensation of N-arylquinaldine salts with benzaldehyde and its *o*- and *p*-substitution derivatives a number of styryl derivatives has been obtained. The absorption maxima of hydroxystyryls are bathochrome displaced by 12—34 m μ as compared with their non-substituted analogues. The transition of hydroxystyryl salts into bases is connected with a deepening of colouration by 90—130 m μ .