

Н. А. Орлова, Е. Ф. Колчина, Ф. А. Журавлев, М. М. Шакиров,
Т. Н. Герасимова, В. В. Шелковников

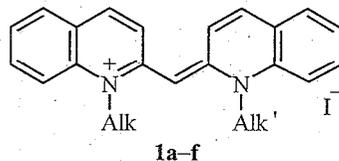
СИНТЕЗ 2,2'-ХИНОЦИАНИНОВ С ДЛИННЫМИ N-АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Синтезированы 2,2'-хиноцианины с длинными алкильными заместителями у одного или обоих атомов азота. С помощью спектроскопии ЯМР ^1H изучены процессы, происходящие при алкилировании исходных хинолиновых оснований.

Ключевые слова: N-алкильные группы, 2,2'-хиноцианины, спектроскопия ЯМР ^1H .

Организованные молекулярные ансамбли органических соединений находят использование в современных системах записи и обработки информации [1]. Большой интерес представляют упорядоченные агрегаты цианиновых красителей, характеризующиеся высокой эффективностью процессов переноса энергии возбуждения в молекулярных гетерогенных системах [2]. В последнее десятилетие для J-агрегатов полицианинов были обнаружены нелинейно-оптические свойства. Экспериментально полученное для J-агрегатов 1,1'-диэтил-2,2'-хиноцианина* гигантское значение нелинейной восприимчивости при пикосекундных временах релаксации [3] позволяет считать их перспективной средой для нелинейно-оптического преобразования светового излучения. С практической точки зрения наибольший интерес представляет известный метод получения J-агрегатов ПИЦ в тонких пленках, сформированных без использования техники Лэнгмюра–Блоджетт [4].

Очевидно, что пленкообразующая способность и свойства J-агрегатных структур в существенной степени определяются строением мономерной формы красителя. По нашему мнению, положительный эффект может быть достигнут путем введения в молекулу красителя длинного алифатического заместителя. Для проверки этого предположения в данной работе предпринят синтез производных ПИЦ типа **1**, содержащих у одного либо у обоих атомов азота группы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, где $n \geq 10$.



a Alk = Alk' = $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, **b** Alk = Alk' = $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, **c** Alk = Alk' = $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, **d** Alk = $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$,
e Alk = $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, **f** Alk = $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, **d-f** Alk' = Et

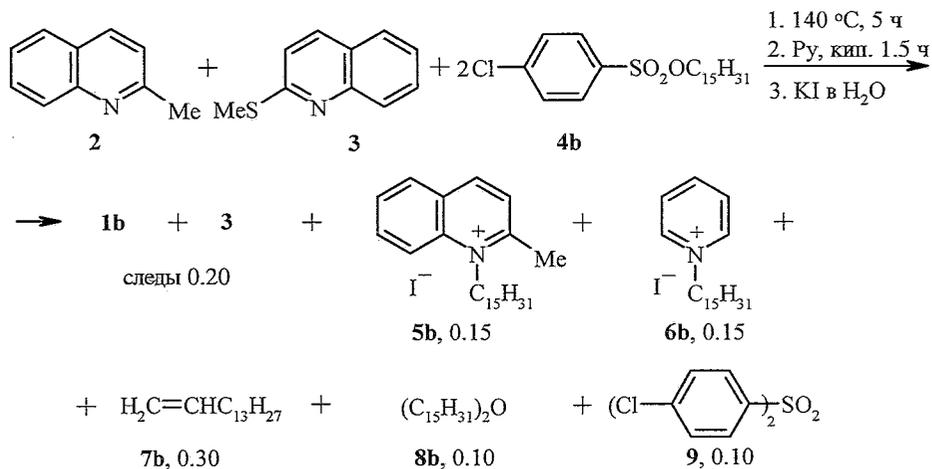
* В литературе часто используется тривиальное название – псевдоизоцианин (ПИЦ).

Ранее был описан краситель **1c** [5], синтезированный с малым выходом (~4%), исходя из хинальдина (**2**), 2-метилтиохинолина (**3**) и октадецил-*n*-хлорбензолсульфоната. Схема реакции включает алкилирование оснований **2** и **3** сульфонатом и последующую конденсацию в пиридине образовавшихся четвертичных солей.

Мы воспроизвели эту методику применительно к сульфозэфирам **4a–c** общей формулы $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Alk}$ (**a** Alk = $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, **b** Alk = $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, **c** Alk = $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$). Во всех случаях были получены многокомпонентные смеси, причем выход целевых красителей не превышал 2–4%. Для выяснения характера и причин образования побочных продуктов был проведен исчерпывающий анализ реакционных смесей с помощью спектров ЯМР ^1H .

Компоненты смеси были в большинстве случаев идентифицированы сравнением с образцами индивидуальных соединений, выделенных из продуктов реакции либо синтезированных независимым путем. Полученные результаты подробно рассмотрены на примере синтеза красителя **1b**. На приведенной ниже схеме 1 указан состав реакционной смеси в молярных долях, рассчитанных по спектру ЯМР ^1H .

Схема 1



Одновременное присутствие в смеси соли N-алкилхинальдиния **5b** и исходного метилтиохинолина **3** указывает на относительную затрудненность алкилирования последнего. Четвертичная соль **6b** образуется, по всей вероятности, на второй стадии реакции путем алкилирования пиридина. Алкен **7b** и диалкиловый эфир **8b** в данном случае не являются продуктами простого термоллиза сульфозэфира **4b** (ср. [6]), поскольку последний устойчив к нагреванию до 150 °C. Можно предположить, что реакция их образования протекает с участием пентадецильного катиона (ср. [7]) и свидетельствует об обратимости реакции алкилирования. Следует сказать, что в случае каждого из эфиров **4a–c** алкены типа **7** не были выделены в чистом виде; предлагаемые структуры основаны на данных спектров ЯМР ^1H , содержащих три соответствующим образом расщепленных сигнала в области при 4.9, 5.0 и 5.8 м. д. [8]. Наличие в смеси ди(*n*-хлорфенил)сульфона (**9**) согласуется с известными данными о возможности расщепления молекулы алкиларилсульфоната по связям $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--S}$ и S--OAlk [9].

Полученные результаты позволяют предположить, что выход целевых красителей может быть повышен путем оптимизации отдельных стадий процесса при его постадийном проведении. В связи с этим были исследованы реакции алкилирования оснований **2** и **3** в различных температурных условиях. Анализ продуктов реакции проводился по спектрам ЯМР ^1H .

Результаты алкилирования хинальдина **2** сульфозэфирами **4a-c** в широком температурном интервале приведены в табл. 1. Можно видеть, что образование N-алкилзамещенной соли хинальдиния типа **5** требует нагревания выше 100°C и достигает максимума при 140°C . Во всех случаях в реакционной массе преобладает равновесная смесь хинальдина **2** и *n*-хлорбензолсульфоната хинальдиния (**10**), на что указывает сравнение спектров ЯМР ^1H этой массы со спектрами соединений **2** и **10**, а также их модельных смесей. После промывания реакционной массы эфиром остается смесь *n*-хлорбензолсульфоната **10** и соответствующей соли N-алкилхинальдиния типа **5**. Из этой смеси небольшим количеством хлористого метилена вымывается соль **5**, а разбавленным водным аммиаком – соль **10**, которая при этом легко превращается в основание **2**.

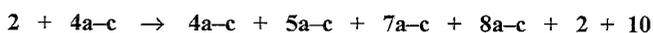
Описанная выше реакция протонирования исходного соединения **2** снижает выход четвертичной соли типа **5**. Одним из источников протона может быть карбониевый ион, образующийся при дезалкилировании соли **5** и превращающийся затем в алкен типа **7**.

Алкилирование 2-метилтиохинолина **3** затруднено по сравнению с хинальдином **2**, очевидно, вследствие стерических препятствий со стороны более объемной группы MeS. Максимальный выход четвертичной соли типа **11** (см. схему 2) наблюдается при 170°C и составляет не более 11%. В продуктах реакции, полученных в этих условиях, преобладает равновесная смесь исходного основания **3** и его *n*-хлорбензолсульфоната **12**. Реакция в большей степени осложнена побочными процессами: помимо соединений **7** и **8** в продуктах содержится ряд неидентифицированных примесей.

Таким образом, проведенное исследование показало, что одним из основных факторов, снижающих выход целевого красителя в условиях работы [5], является низкая способность 2-метилтиохинолина **3** к алкилированию. Это вызывает необходимость ужесточения условий проведения реакции, что, в свою очередь, приводит к увеличению доли побочных продуктов.

Таблица 1

Состав реакционных смесей, полученных алкилированием хинальдина **2** сульфозэфирами **4a-c**, по данным ЯМР ^1H

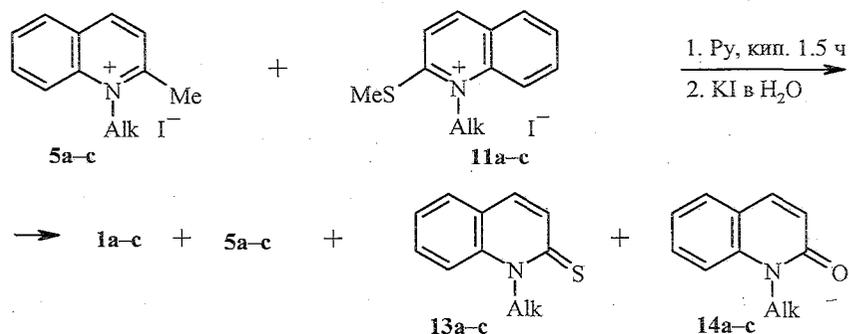


Т. реак., °C	Содержание в реакционной смеси, мол. %														
	2 + 10			4			5			7			8		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
100	60	50	50	25	45	45	10	5	5	–	–	–	5	–	–
120	45	40	65	10	25	10	25	30	20	–	–	–	20	5	5
140	40	40	40	–	5	–	30	40	30	5	10	20	25	5	10
170	40	40	40	–	–	–	20	35	30	10	20	25	30	5	5
200	55	40	45	–	–	–	15	20	20	10	35	30	20	5	5

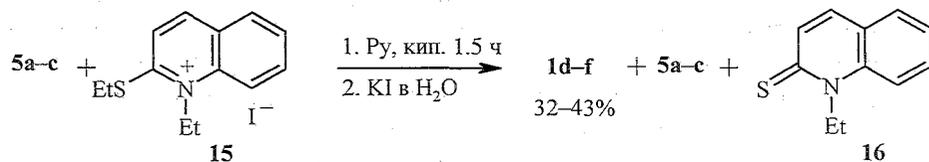
Взаимной конденсацией солей **5a-c** и **11a-c** в кипящем пиридине по известной методике [5] соответствующие целевые красители **1a-c** были получены с невысокими выходами (7–20%). Анализ реакционных смесей методом ЯМР ^1H показал, что до половины исходной соли **5** возвращается не изменившейся. Наличие в продуктах значительных количеств (0.4–0.5 мол. долей) 1-алкилхинолин-2-тиона **13a-c** и следов 1-алкилхинолин-2-она **14a-c** показывает, что причиной неэффективности реакции конденсации является неустойчивость в данных условиях солей типа **11**. Действительно, было показано, что они легко деметилируются при кипячении в пиридине.

Нами найдено, что выход красителей **1a-c** может быть повышен до 30–70% путем замены пиридина на ДМСО с добавлением небольшого количества триэтиламина.

Схема 2



Несимметричные красители **1d-f** были получены конденсацией солей **5a-c** с иодидом 1-этил-2-этилтиохинолиния (**15**) в пиридине. Помимо них реакционные смеси содержали до 0.3 мол. долей исходной соли **5** и 2-этилхинолин-2-тиона (**16**). В этих случаях замена пиридина на ДМСО–Et₃N положительного эффекта не дала.



Синтезированные красители **1a-f** выделены в чистом виде, их состав и строение подтверждены результатами элементного анализа, данными ЭСП и ЯМР ^1H . Формированию на их основе J-агрегатных структур и исследованию нелинейно-оптических свойств последних будет посвящена отдельная статья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборах Vector 22 и UR-20, электронные спектры поглощения – на спектрофотометре Beckman DU-8 в хлористом метиле (приведены длинноволновые полосы поглощения). Спектры ЯМР ^1H сняты на приборах DRX-500 (500 МГц) и WP-200 SY (200 МГц) в CDCl₃. Молекулярный вес определяли масс-спектрометрически на приборе GC/MS Finnigan MAT, модель 8200.

Взаимодействие хиналидина **2** с сульфозфирами **4a-c**. Смесь 5.0 ммоль хиналидина **2** и 5.5 ммоль сульфозфира **4a-c** выдерживают при указанной в табл. 1 температуре 5 ч, охлаждают, тщательно перемешивают и анализируют методом ЯМР ^1H . Результаты

Характеристики иодидов 1-Alk-2-метилхинолиния 5a-c и 1-Alk-2-метилтиохинолиния 11a-c

Со- еди- ние	Alk	Брутто- формула	Найдено. % Вычислено, %					Т. пл., °C	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д., КССВ (J), Гц								Вы- ход, %
			C	H	I	N	S		CH ₃ (Alk), τ CH ₃ /CH ₃ S-Het, с	CH ₂ (Alk), м	Het						
											3-Н, д	4-Н, д	5-Н, д	6-Н, д, д	7-Н, д, д	8-Н, д	
5a	C ₁₀ H ₂₁	C ₂₀ H ₃₀ IN	<u>58.02</u> 58.39	<u>7.37</u> 7.35	<u>30.60</u> 30.85	<u>3.49</u> 3.41		120-123	<u>0.82</u> 3.29	1.23 (12H), 1.57 (2H), 1.94 (2H), 5.02**	8.11 (8.0)	9.01 (8.0)	8.29 (7.5)	7.85 (7.5, 7.5)	8.13 (7.5; 9.0)	8.32 (9.0)	22
5b	C ₁₅ H ₃₁	C ₂₅ H ₄₀ IN	<u>62.32</u> 62.41	<u>8.50</u> 8.36	<u>26.30</u> 26.38	<u>3.07</u> 2.91		130-133	<u>0.85</u> 3.31	1.23 (22H), 1.60 (2H), 1.99 (2H), 5.04**	8.14 (8.5)	9.03 (8.5)	8.31 (8.0)	7.87 (8.0; 7.0)	8.16 (7.0; 9.0)	8.33 (9.0)	41
5c*	C ₁₈ H ₃₇	C ₂₈ H ₄₆ IN	<u>64.01</u> 64.23	<u>8.90</u> 8.86	<u>24.50</u> 24.24	<u>2.78</u> 2.67		121-124	<u>0.84</u> 3.24	1.23 (28H), 1.61 (2H), 1.97 (2H), 4.96**	8.11 (8.5)	9.01 (8.5)	8.29 (8.0)	7.84 (8.0; 7.0)	8.13 (7.0; 9.0)	8.31 (9.0)	40
11a	C ₁₀ H ₂₁	C ₂₀ H ₃₀ INS	<u>54.35</u> 54.17	<u>6.60</u> 6.82	<u>28.50</u> 28.62	<u>3.14</u> 3.16	<u>7.30</u> 7.23	113-116	<u>0.87</u> 3.16	1.26 (10H), 1.41 (2H), 1.59 (2H), 1.97 (2H), 4.89**	8.14 (9.0)	9.02 (9.0)	8.22 (7.5)	7.81 (7.5; 7.5)	8.09 (7.5; 9.0)	8.49 (9.0)	4
11b	C ₁₅ H ₃₁	C ₂₅ H ₄₀ INS	<u>58.24</u> 58.46	<u>7.63</u> 7.85	<u>24.90</u> 24.71	<u>2.72</u> 2.73	<u>6.30</u> 6.25	112-115	<u>0.85</u> 3.18	1.23 (20H), 1.40 (2H), 1.60 (2H), 1.96 (2H), 4.88**	8.16 (9.0)	9.02 (9.0)	8.21 (7.5)	7.80 (7.5; 7.5)	8.10 (7.5; 9.0)	8.48 (9.0)	6
11c	C ₁₈ H ₃₇	C ₂₈ H ₄₆ INS	<u>60.62</u> 60.52	<u>7.91</u> 8.34	<u>22.80</u> 22.84	<u>2.58</u> 2.52	<u>5.60</u> 5.77	122-124	<u>0.86</u> 3.18	1.25 (26H), 1.42 (2H), 1.59 (2H), 1.98 (2H), 4.87**	8.09 (9.0)	9.02 (9.0)	8.22 (7.5)	7.81 (7.5; 8.0)	8.09 (8.0; 9.0)	8.53 (9.0)	11

* n-Хлорбензолсульфонат описан в работе [5].

** 2H, уш. т.

Характеристики иодидов 1-R¹-2-[(1-R²-2(1H)-хинолинилиден)метил]хинолиния 1a-f

Соединение*	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	ЭСЦ, λ _{max} , нм (lg ε)	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м.д.								Выход, %, по методу					
		С	H	I	N			R ¹ и R ²		-CH=, с	Het								А	Б	В
								CH ₃ , τ	CH ₂ , м		3- и 3'- H	4- и 4'- H	5- и 5'- H	6- и 6'- H	7- и 7'- H	8- и 8'- H					
1a	C ₃₉ H ₅₅ IN ₂	<u>69.36</u> 69.01	<u>8.18</u> 8.18	<u>18.60</u> 18.69	<u>4.37</u> 4.13	-130	496 (4.69); 531 (4.90)	0.85 (6H)	1.20-1.35 (20H); 1.40 (4H); 1.58 (4H); 1.90 (4H); 4.41 (4H), уш. τ	5.48	7.86	8.07	7.71	7.36	7.96	7.63	2	20	30		
1b	C ₄₉ H ₇₅ IN ₂	<u>71.95</u> 71.86	<u>9.49</u> 9.23	<u>15.32</u> 15.49	<u>3.58</u> 3.42	-150	496 (4.70); 531 (4.92)	0.85 (6H)	1.23-1.40 (40H); 1.45 (4H); 1.60 (4H); 1.96 (4H); 4.42 (4H), уш. τ	5.50	7.92	8.12	7.77	7.43	7.74	7.63	3	7	50		
1c**	C ₅₅ H ₈₇ IN ₂						496 (4.70); 531 (4.91)	0.85 (6H)	1.20-1.40 (52H); 1.44 (4H); 1.60 (4H); 1.95 (4H); 4.41 (4H), уш. τ	5.46	7.90	8.13	7.78	7.43	7.74	7.63	4	8	70		
1d	C ₃₁ H ₃₉ IN	<u>65.35</u> 65.72	<u>6.82</u> 6.94	<u>21.93</u> 22.40	<u>4.61</u> 4.94	-125	495 (4.70); 529 (4.92)	0.84 (3H); 1.63 (3H)	1.20-1.50 (12H); 1.60 (2H); 1.95 (2H); 4.46 (2H) уш. τ; 4.58 (2H) уш. κ	5.55	7.86	8.08	7.76	7.41	7.73	7.63, 7.71	32	22			
1e	C ₃₆ H ₄₉ IN	<u>67.76</u> 67.91	<u>6.82</u> 7.76	<u>21.93</u> 19.93	<u>2.78</u> 4.40	-140	495 (4.68); 529 (4.90)	0.84 (3H); 1.62 (3H)	1.20-1.45 (22H); 1.59 (2H); 1.94 (2H); 4.46 (2H) уш. τ; 4.59 (2H) уш. κ	5.56	7.84	8.07	7.74	7.40	7.73	7.63, 7.71	38	30			
1f	C ₃₉ H ₅₅ IN	<u>68.75</u> 69.01	<u>8.24</u> 8.17	<u>18.81</u> 18.70	<u>4.27</u> 4.13	-145	495 (4.61); 529 (4.83)	0.83 (3H); 1.61 (3H)	1.20-1.40 (28H); 1.60 (2H); 1.94 (2H); 4.44 (2H) уш. τ; 4.56 (2H) уш. κ	5.53	7.85	8.04	7.74	7.40	7.72	7.63, 7.71	43	20			

* 1a R¹ = R² = C₁₀H₂₁, b R¹ = R² = C₁₅H₃₁, c R¹ = R² = C₁₈H₃₇, d-f R¹ = C₂H₅, d R² = C₁₀H₂₁, e R² = C₁₅H₃₁, f R² = C₁₈H₃₇.

** Перхлорат описан в работе [5].

Характеристики 1-Алк-хиолин-2(1Н)-тионов 13а-с, 16 и 1-Алк-хиолин-2(1Н)-онов 14а-с, 17

Соединение	Алк	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	Спектр ЯМР ¹ Н, δ, м. д., КССВ (J), Гц							
			С	Н	N	S		Алк		Нет					
								CH ₃ , τ	CH ₂ , м	3-Н, д	4-Н	5-Н, д	6-Н, д, д	7-Н, м	8-Н, м
13а	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₉ H ₂₇ NS*	—	—	—	—	Масло	0.85	1.20–1.90 (16Н), 5.00 (2Н), уш. τ	7.42 (9.0)	7.62, м	7.53 (8.0)	7.32 (8.0; 7.0)	7.63	7.62
13b	C ₁₅ H ₃₁	C ₂₄ H ₃₇ NS	<u>77.64</u> 77.57	<u>9.60</u> 10.04	<u>3.69</u> 3.77	<u>8.70</u> 8.63	50–52	0.86	1.20–1.90 (25Н), 5.00 (2Н), уш. τ	7.40 (9.0)	7.62, м	7.52 (8.0)	7.30 (8.0; 7.0)	7.60	7.63
13с	C ₁₈ H ₃₇	C ₂₇ H ₄₃ NS	<u>78.31</u> 78.39	<u>10.48</u> 10.48	<u>3.39</u> 3.38	<u>7.80</u> 7.80	64–66	0.86	1.20–1.90 (32Н), 5.00 (2Н), уш. τ	7.41 (9.0)	7.62, м	7.54 (8.0)	7.32 (8.0; 7.0)	7.64	7.63
16	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₁₁ NS	<u>69.88</u> 69.80	<u>5.89</u> 5.86	<u>7.45</u> 7.40	<u>16.80</u> 16.94	51–53	1.45	5.00 (2Н), уш. τ	7.42 (9.0)	7.62, м	7.57 (8.0)	7.32 (8.0; 7.0)	7.64	7.62
14а	C ₁₀ H ₂₁							0.85	1.20–1.60 (14Н), 1.71 (2Н), 4.25 (2Н), уш. τ	6.67 (9.5)	7.63, д (9.5)	7.33 (8.5)	7.18 (8.5; 7.0)	7.53	7.53
14b	C ₁₅ H ₃₁							0.85	1.20–1.45 (24Н), 1.72 (2Н), 4.26 (2Н), уш. τ	6.68 (9.0)	7.64, д (9.0)	7.34 (8.0)	7.19 (8.0; 7.0)	7.53	7.53
14с	C ₁₈ H ₃₇							0.85	1.20–1.45 (30Н), 1.72 (2Н), 4.25 (2Н), уш. τ	6.67 (9.0)	7.63, д (9.0)	7.33 (8.5)	7.19 (8.5; 7.0)	7.53	7.53
17**	C ₂ H ₅						Масло	1.33	4.34 (2Н), κ	6.65 (9.5)	7.64, д (9.5)	7.37 (8.5)	7.20 (8.5; 7.0)	7.53	7.53

* Найдено: m/z 301.1875 [M]⁺. Вычислено: M = 301.1864.** Синтезирован по методике работы [16] и использован для синтеза соединения **1b** без дополнительной очистки.

приведены в табл. 1. Далее реакционную массу промывают эфиром, эфирный раствор хроматографируют на колонке с Al_2O_3 (элюент CH_2Cl_2), собирая первую фракцию светло-желтого цвета. Из нее после упаривания выделяют диалкиловый эфир **8a-c**. Диоктадециловый эфир **8c** идентичен описанному в литературе (т. пл. [10], спектр ЯМР 1H [11]).

Не растворившийся в эфире остаток, представляющий собой смесь *n*-хлорбензолсульфонатов хинальдиния **10** и *N*-алкилхинальдиния типа **5**, промывают 5% водным аммиаком для удаления соли **10**. Оставшуюся соль переводят в иодид **5a-c** пересаживанием из MeCN водным раствором KI. Выходы и основные характеристики соединений **5a-c** приведены в табл. 2.

Для выделения из указанной выше смеси соли **10** ее промывают небольшим количеством (~5 мл) CH_2Cl_2 , нерастворившийся остаток пересаживают из CH_2Cl_2 (~20 мл) эфиром. Получают *n*-хлорбензолсульфонат хинальдиния (**10**), т. пл. 197–200 °C. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д., J (Гц): 3.10 (3H, с, CH_3); 7.35 (2H, д, $J = 8$, *m*-H); 7.63 (1H, д, $J = 8$, 3-H); 7.80 (1H, т, $J = 8$, 6-H); 7.94 (2H, д, $J = 8$, *o*-H); 7.99 (1H, т, $J = 8$, 7-H); 8.02 (1H, д, $J = 8$, 5-H); 8.66 (2H, д, $J = 8$, 4- и 8-H). Найдено, %: C 57.14; H 4.12; Cl 10.30; N 4.09; S 9.40. $C_{16}H_{14}ClNO_3S$. Вычислено, %: C 57.23; H 4.20; Cl 10.56; N 4.17; S 9.55.

Взаимодействие 2-метилтиохоинолина 3 с сульфозефиром (4a-c). Смесь 5.0 ммоль соединения **3** и 5.5 ммоль сульфозефира **4a-c** выдерживают 5 ч при 140, 170 или 200 °C, затем охлаждают, тщательно перемешивают и анализируют методом ЯМР 1H . Далее реакционную смесь промывают эфиром, затем MeCN и остаток пересаживают из CH_2Cl_2 эфиром. Получают *n*-хлорбензолсульфонат 2-метилтиохоинолиния (**12**), т. пл. 166–169 °C. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д., J (Гц): 2.97 (3H, с, SCH_3); 7.35 (2H, д, $J = 8.0$, *m*-H); 7.51 (1H, д, $J = 9.0$, 3-H); 7.68 (1H, т, $J = 7.5$, 6-H); 7.89 (1H, д, $J = 7.5$, 5-H); 7.90–7.94 (3H, м, 7-H, *o*-H); 8.39 (1H, д, $J = 9.0$, 4-H); 8.72 (1H, уш. д, $J = 8.0$, 8-H). Найдено, %: C 52.23; H 4.03; Cl 9.61; N 3.74; S 17.00. $C_{16}H_{14}ClNO_3S_2$. Вычислено, %: C 52.24; H 3.84; Cl 9.64; N 3.81; S 17.43.

Раствор, полученный при промывке смеси ацетонитрилом (см. выше), выливают в 20% водный раствор KI, выпавший ярко-желтый осадок отфильтровывают и получают иодид 1-алкил-5-метилтиохоинолиния **11a-c**, который очищают хроматографией на колонке с Al_2O_3 (элюент смесь CH_2Cl_2 – CH_3CN , 4:1) и пересаживанием из CH_2Cl_2 эфиром. Выходы и основные характеристики солей **11a-c** приведены в табл. 2.

Получение симметричных хиноцианинов (1a-c). А [5]. Смесь 5 ммоль хинальдина **2**, 5 ммоль соединения **3** и 11 ммоль сульфозефира **4** выдерживают 5 ч при 140 °C, затем охлаждают до 120 °C, добавляют 2 мл сухого пиридина и кипятят 1.5 ч. Реакционную массу охлаждают, выливают в 20% водный раствор KI, экстрагируют CH_2Cl_2 , экстракт промывают 2% соляной кислотой, водой, высушивают $CaCl_2$ и упаривают; остаток анализируют методом ЯМР 1H .

Колоночной хроматографией на SiO_2 указанного остатка последовательно получают фракции 1–4.

Фракцию 1 (элюент CH_2Cl_2) упаривают, получают кристаллы сульфона **9**, идентичного заводскому образцу (т. пл. [12] и спектр ЯМР 1H) [9].

Из фракции 2 (элюент смесь CH_2Cl_2 –MeCN, 4:1) после повторного хроматографирования на колонке с SiO_2 , упаривания элюата и пересаживания остатка из CH_2Cl_2 эфиром выделяют хиноцианин **1a-c**. Выходы и основные характеристики продуктов **1a-c** приведены в табл. 3.

Фракцию 3 (элюент смесь CH_2Cl_2 –MeCN, 1:1) упаривают, получают иодид хинальдиния **5a-c**.

Фракцию 4 (элюент MeCN) упаривают, получают иодид *N*-алкилпиридиния **6a-c**. Соль **6c** идентична описанной ранее в работе [13] (т. пл.); спектры ЯМР 1H соединений **6a-c** подобны и соответствуют структурам солей *N*-алкилпиридиния (ср. [14]).

Б. Эквимолярные количества соли **5a-c** и соли **11a-c** соответственно (по 0.15 ммоль) кипятят в 1 мл сухого пиридина 1.5 ч, реакционную смесь охлаждают и обрабатывают по методике А. Полученный после упаривания CH_2Cl_2 остаток анализируют с помощью ЯМР 1H .

Хроматографированием на колонке с SiO_2 из указанного остатка бензолом элюируют 1-алкилхинолин-2(1H)-тион **13a-c**; CH_2Cl_2 – 1-алкилхинолин-2(1H)-он **14a-c**; смесью CH_2Cl_2 –MeCN (4:1) – хиноцианин **1a-c**. Выходы и характеристики соединений **1a-c** приведены в табл. 3, характеристики тионов **13a-c** и хинолонов **14a-c** – в табл. 4. Соединение **13a** идентично по спектру ЯМР 1H образцу, синтезированному окислением иодида 1-децилхинолиния [15] феррицианидом калия в щелочной среде до хинолона **14a** по

известной методике [16] и тионированием последнего пятисернистым фосфором по методике работы [17].

В. К смеси эквимолярных количеств соли **5a-c** и соли **11a-c** (по 0.15 ммоль) добавляют 1 мл ДМСО, высушенного над молекулярными ситами, каплю Et_3N и полученную массу выдерживают при 110–120 °С в течение 1.5 ч. Далее реакционную смесь охлаждают, выливают в 20% водный раствор KI , выпавший осадок отфильтровывают или экстрагируют CH_2Cl_2 . Выделение и очистку продукта **1** проводят по методике А. Выходы соединений **1a-c** приведены в табл. 3.

Получение несимметричных красителей 1d-f (табл. 3). А (см. также получение соединений **1a-c**). Смесь 1 ммоль соли **5a-c** и 1 ммоль соединения **15**, синтезированного по методике работы [18], кипятят в 1 мл сухого пиридина 1.5 ч, затем выливают в 20% водный раствор KI и обрабатывают как указано выше. После хроматографирования на колонке с SiO_2 из элюата CH_2Cl_2 получают 1-этилхинолин-2(1H)-тион **16**, идентичный (т. пл. и спектр ЯМР ^1H) образцу, синтезированному независимым путем из иодида 1-этилхинолиния через 1-этилхинолин-2(1H)-он (**17**) по методикам работ [16, 17]; из элюата смесью CH_2Cl_2 – MeCN (4:1) получают хиноцианин **1d-f**.

Б. К смеси эквимолярных количеств соли **5a-c** и соли **15** (по 1 ммоль) добавляют 1 мл ДМСО, высушенного над молекулярными ситами, и 1 каплю Et_3N , реакционную массу выдерживают при 110–120 °С в течение 1.5 ч, охлаждают и обрабатывают по методике А.

Термические превращения соли 15 в пиридине. Кипятят 0.2 г соединения **15** в 1 мл пиридина 1.5 ч, реакционную смесь выливают в 20% водный раствор KI , экстрагируют CH_2Cl_2 , экстракт промывают 2% соляной кислотой, водой, высушивают CaCl_2 и упаривают; остаток анализируют методом ЯМР ^1H . Продукт реакции представляет собой смесь (10:1) тиона **14** и хинолинона **17**.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ИНТАС 97-10434.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. В. Алфимов, Р. Ф. Хайрутдинов, *Фотохимия организованных молекулярных систем*, Черноголовка, 1987, 1.
2. N. Tyutyulkov, J. Fabian, F. Mehlhorn, F. Dietz, A. Tadjer, *Polymethine Dyes. Structure and Properties*, St. Kliment Ohridski Univ. Press, Sofia, 1991, 107.
3. В. В. Шелковников, В. П. Сафонов, А. И. Плеханов, Ф. А. Журавлев, *Журн. структ. химии*, **34**, 90 (1993).
4. Р. В. Марков, А. И. Плеханов, С. Г. Раутиан, В. П. Сафонов, Н. А. Орлова, В. В. Шелковников, В. В. Волков, *Оптика и спектроскопия*, **85**, 643 (1998).
5. J. Sondermann, *Liebigs Ann. Chem.*, **749**, 183 (1971).
6. Ч. Сьютер, *Химия органических соединений серы*, Изд-во иностр. лит-ры, Москва, 1951, ч. 2, 343.
7. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, *Изв. АН СССР. ОХН*, 311 (1949).
8. *The Sadtler Standard Spectra, NMR*, **10**, N 6571.
9. F. Muth, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, **9**, 659.
10. D. A. Shirley, J. R. Zietz, W. H. Reedy, *J. Org. Chem.*, **18**, 378 (1953).
11. *The Sadtler Standard Spectra, NMR*, **26**, N 10483.
12. F. Ullmann, J. Korselt, *Ber.*, **40**, 641 (1907).
13. G. A. Knight, B. D. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 682 (1938).
14. М. Ю. Корнилов, И. Л. Мушкало, *Укр. хим. журн.*, **40**, 747 (1974).
15. В. И. Пономаренко, Л. А. Новачек, Ю. В. Федоров, *Вопр. химии и хим. технол.*, **71**, 14 (1983).
16. H. L. Bradlow, C. A. Vanderwerf, *J. Org. Chem.*, **16**, 73 (1951).
17. A. Gutbier, *Ber.*, **33**, 3358 (1900).
18. В. Beilenson, F. M. Hamer, *J. Chem. Soc.*, 143 (1939).

Новосибирский институт органической химии
им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск 630090, Россия
e-mail: vsh@nioch.nsc.ru

Поступило в редакцию 23.12.99
После переработки 10.10.2000