

Е. И. Майборода, Ю. Л. Сломинский, А. В. Туров ^а, А. И. Толмачев

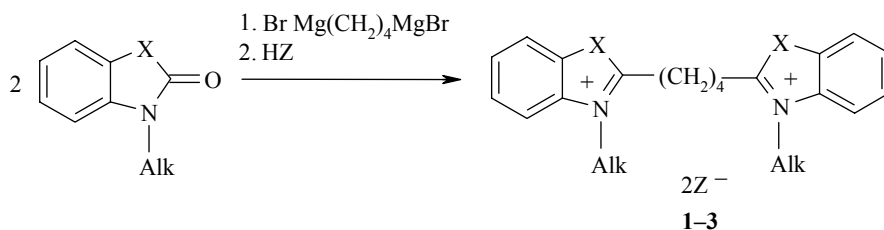
**КАРБОЦИАНИНЫ – ПРОИЗВОДНЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
ГЕТЕРОЦИКЛОВ С МОСТИКОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ В ХРОМОФОРЕ**

Синтезированы соли тетраметилен-2,2'-бис(1,3,3-триметил-(3Н)-индолия), -3-этилбензотиазолия, -1-метилхинолиния, -1-метил- и -1-бутилбенз[с,д]индолия, на основе которых получены триметинцианины, содержащие этиленовую мостиковую группировку в α, α' -положениях хромофора. Эти соединения при действии бензохинонов превращены в свои аналоги, содержащие виниленовую группу. На примере тиакарбоцианинов изучено влияние указанных мостиковых групп на конформацию и направление протонирования карбоцианинов. Исследована цветность синтезированных красителей.

Ключевые слова: биссолев, карбоцианин, мостиковая группировка, полоса поглощения, хромофор.

Среди карбоцианинов с этиленовой и виниленовой мостиковыми группировками в α, α' -положениях хромофора в последнее время найдены эффективные сенсбилизаторы галогенсеребряных светочувствительных материалов [1] и красители для детекции биополимеров [2]. На примере производных бензотиазола [3] и бензоксазола [4] показано, что такого типа красители могут быть синтезированы из полиметиленазамещенных бисчетвертичных солей азотистых гетероциклов обычными методами, используемыми при синтезе триметинцианинов. Однако общего пути получения подобных бисчетвертичных солей до настоящего времени описано не было.

Мы показали, что такие соли могут быть синтезированы при взаимодействии оксопроизводных соответствующих азотистых гетероциклов с реактивами Гриньяра, полученными из α, ω -дибромалканов, аналогично тому, как были получены полиметиленбиспирилиеые соли [5, 6].

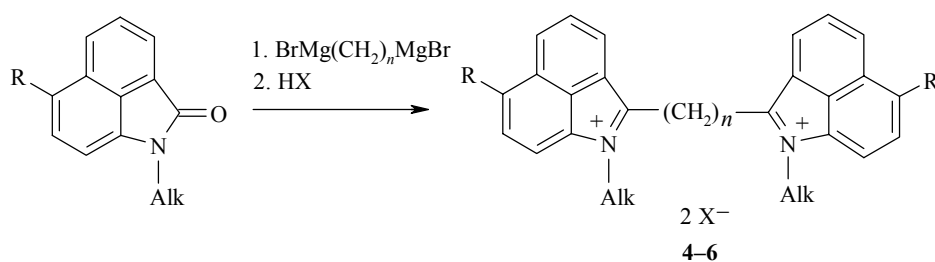


1 X = CMe₂, Alk = Me, Z = BF₄; 2 X = S, Alk = Et, Z = Br;

3 X = -CH=CH-, Alk = Me, Z = Br

Превращение в рассматриваемом случае аналогично реакции с мономагнийбромзамещенными алканами [7–9], но осуществляется по двум реакционным центрам. Таким путем, реакцией 1,3,3-триметилксиндола, 3-этилбензотиазол-2-она, 1-метилхинолин-2-она-2 и N-метилнафтостирила с реактивом Гриньяра, полученным из 1,4-дибромбутана, синтезированы соли 2,2'-тетраметиленбис(3Н-индолия) **1**, бензотиазолия **2**, хинолиния **3** и бенз[с,д]индолия **4**.

Используя реактив Гриньяра, полученный из 1,5-дибромпентана, подобным образом синтезировали биссоль **5**.



4, 5 Alk = Me, R = H; **4** n = 4, X = Br; **5** n = 5, X = BF₄;

6 Alk = n-Bu, R = n-BuO, n = 4, X = ClO₄

Дибромид **4a** в органических растворителях имеет низкую растворимость, поэтому он был переведен в ди-*n*-толуолсульфонат **4b** путем сплавления с избытком метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты. Таким же образом из 1-бутил-6-бутоксинафтостирила мы синтезировали бисчетвертичную соль **6**.

Полосы поглощения в электронных спектрах синтезированных бисчетвертичных солей **1–6** близки по положению и вдвое более интенсивны, по сравнению с полосами поглощения соответствующих 2-метилзамещенных монокатионов (табл. 1). В спектрах ЯМР ¹H этих солей (табл. 2) наряду с сигналами ароматических протонов наблюдаются характерные сигналы протонов полиметиленовых цепочек, причем сигналы протонов

Т а б л и ц а 1

Электронные спектры поглощения соединений **1–6** в ацетонитриле

Соединение	λ_{max} , нм (lg ϵ)	λ_{max} , нм (lg ϵ) монокатиона
1	281 (4.58)	280 (3.85)
2	280 (4.29)	275 (3.91)
3	323 (4.33)	320 (3.94)
4	330 (4.30), 374 (4.34)	330 (3.97), 371 (3.94)
5	330 (4.24), 371 (4.23)	330 (3.97), 371 (3.94)
6	268 (4.47), 324 (4.40), 385 (4.24), 449 (4.29)	271 (3.08), 324 (3.02), 384 (2.82), 441 (2.85)

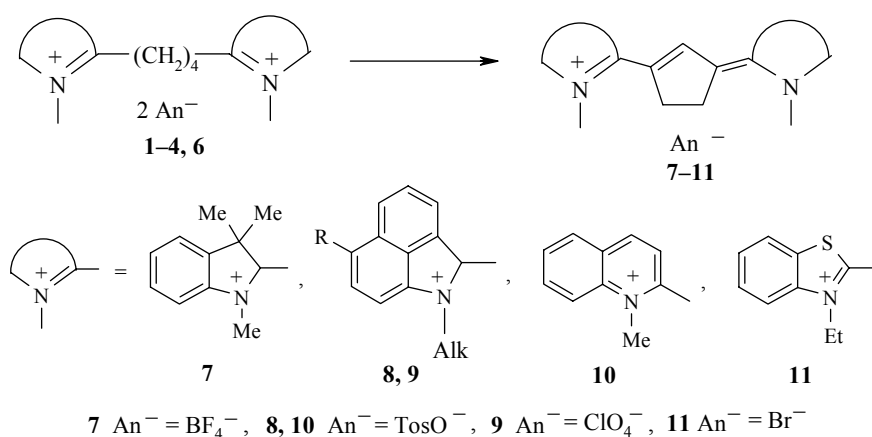
Данные спектров ЯМР ^1H соединений 1–10, 12–14, 16, 17

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д. (J , Гц)
1	1.65 (12H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 1.97 (4H, уш. с, $\beta\text{-CH}_2$); 3.24 (4H, уш. с, $\alpha\text{-CH}_2$); 4.12 (6H, с, N-CH_3); 7.69 (4H, м, H-5,5' + H-6,6'); 7.88 (2H, м, H-7,7'); 7.97 (2H, м, H-4,4')
2	1.41 (6H, т, $J = 7.2$, $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$); 2.03 (4H, уш. с, $\beta\text{-CH}_2$); 3.57 (4H, уш. с, $\alpha\text{-CH}_2$); 4.72 (4H, кв, $J = 7.2$, N-CH_2); 7.76 (2H, т, $J = 7.5$, H-5,5'); 7.86 (2H, т, $J = 7.5$, H-6,6'); 8.27 (2H, д, $J = 8.1$, H-7,7'); 8.40 (2H, д, $J = 8.1$, H-4,4')
3	2.01 (4H, уш. с, $\beta\text{-CH}_2$); 3.57 (4H, уш. с, $\alpha\text{-CH}_2$); 4.60 (6H, с, N-CH_3); 8.07 (2H, т, $J = 6.8$, H-6,6'); 8.24 (2H, д, $J = 8.7$, H-5,5'); 8.31 (2H, т, $J = 6.8$, H-7,7'); 8.47 (2H, д, $J = 8.7$, H-8,8'); 8.67 (2H, д, $J = 9.5$, H-3,3'); 9.21 (2H, д, $J = 9.5$, H-4,4')
4*	2.25 (4H, уш. с, $\beta\text{-CH}_2$); 3.52 (4H, уш. с, $\alpha\text{-CH}_2$); 4.12 (6H, с, N-CH_3); 7.73 (2H, т, $J = 6.6$, H-7,7'); 7.87 (2H, т, $J = 7.2$, H-4,4'); 7.95 (2H, д, $J = 6.6$, H-6,6'); 8.11 (2H, д, $J = 7.2$, H-8,8'); 8.41 (2H, д, $J = 7.8$, H-5,5'); 8.57 (2H, д, $J = 7.8$, H-3,3')
5*	1.79 (2H, м, $\gamma\text{-CH}_2$); 1.98 (4H, м, $\beta\text{-CH}_2$); 3.40 (4H, м, $\alpha\text{-CH}_2$); 4.02 (6H, с, N-CH_3); 7.71 (2H, т, $J = 6.6$, H-7,7'); 7.86 (2H, т, $J = 7.5$, H-4,4'); 7.93 (2H, д, $J = 6.6$, H-6,6'); 8.09 (2H, д, $J = 7.5$, H-5,5'); 8.39 (2H, д, $J = 7.5$, H-8,8'); 8.51 (2H, д, $J = 7.5$, H-3,3')
6	0.88 (6H, т, $J = 7.5$, $\text{N-C}_3\text{H}_6\text{-CH}_3$); 1.00 (6H, т, $J = 7.8$, $\text{OC}_3\text{H}_6\text{CH}_3$); 1.41 (4H, гекс, $J = 7.5$, $\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-CH}_2$); 1.55 (4H, гекс, $J = 7.5$, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$); 1.88 (8H, м, $\text{O-CH}_2\text{-(CH}_2)_2$); 2.16 (4H, уш. с, $\beta\text{-CH}_2$); 3.61 (4H, уш. с, $\alpha\text{-CH}_2$); 4.41 (4H, т, $J = 6.0$, N-CH_2); 4.66 (4H, т, $J = 7.5$, O-CH_2); 7.37 (2H, д, $J = 8.4$, H-8,8'); 8.07 (2H, т, $J = 8.1$, H-4,4'); 8.49 (2H, д, $J = 8.1$, H-5,5'); 8.75 (2H, д, $J = 7.8$, H-7,7'); 8.95 (2H, д, $J = 6.9$, H-3,3')
7	1.69 (12H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 3.33 (4H, с, CH_2); 3.90 (6H, с, N-CH_3); 7.32 (2H, м, H-5,5'); 7.36–7.50 (4H, м, H-6,6' + H-7,7'); 7.62 (2H, м, H-4,4'); 8.34 (1H, с, <i>meso</i> -H)
8	2.22 (3H, с, <i>Tos-CH}_3</i>); 3.22 (4H, с, CH_2); 4.01 (6H, с, N-CH_3); 7.05 (2H, д, $J = 7.0$, $\beta\text{-Tos-H}$); 7.45 (2H, д, $J = 7.0$, $\alpha\text{-Tos-H}$); 7.52 (6H, м, H-8,8' + H-7,7' + H-6,6'); 7.83–8.27 (6H, м, H-3,3' + H-4,4' + H-5,5'); 8.52 (1H, с, <i>meso</i> -H)
9	0.98 (12H, м, $\text{N-C}_3\text{H}_6\text{-CH}_3$, $\text{O-C}_3\text{H}_6\text{CH}_3$); 1.48 (8H, м, $J = 7.5$, $\text{N-CH}_2\text{-(CH}_2)_2$); 1.81 (8H, м, $\text{O-CH}_2\text{-(CH}_2)_2$); 3.22 (4H, с, CH_2); 4.16 (4H, т, $J = 6.0$, N-CH_2); 4.48 (4H, т, $J = 7.5$, O-CH_2); 7.09 (2H, м, H-8,8'); 7.63 (2H, м, H-7,7'); 7.88 (2H, т, $J = 8.1$, H-4,4'); 8.25 (4H, м, H-5,5' + H-3,3'); 8.31 (1H, с, <i>meso</i> -H)
10	2.28 (3H, с, <i>Tos-CH}_3</i>); 3.15 (4H, с, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 4.07 (6H, с, N-CH_3); 7.16 (2H, д, $J = 8.0$, $\beta\text{-Tos-H}$); 7.50 (2H, м, H-3,3' + 2H, $\alpha\text{-Tos-H}$); 7.65 (2H, д, $J = 9.0$, H-5,5'); 7.78–7.90 (6H, м, H-6,6' + H-7,7' + H-8,8'); 7.94 (2H, д, $J = 9.0$, H-4,4'); 8.15 (1H, с, <i>meso</i> -H)
12	1.70 (12H, с, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 4.04 (6H, с, N-CH_3); 7.18 (2H, с, CH=CH); 7.36–7.43 (2H, м, H-5,5'); 7.46–7.54 (2H, м, H-6,6'); 7.65–7.73 (4H, м, H-7,7' + H-4,4'); 7.95 (1H, с, <i>meso</i> -H)
13	4.41 (6H, с, N-CH_3); 6.88 (2H, с, CH=CH); 7.66 (2H, д, $J = 8.5$, H-3,3'); 7.85–8.31 (8H, м, <i>Ar-H</i>); 8.45 (2H, д, $J = 8.5$, H-4,4'); 8.50 (1H, с, <i>meso</i> -H)
14	1.56 (6H, т, $J = 7.0$, $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$); 4.73 (4H, кв, $J = 7.0$, N-CH_2); 6.85 (2H, с, CH=CH); 7.39 (1H, с, <i>meso</i> -H); 7.55 (2H, т, $J = 8.0$, H-6,6'); 7.68 (2H, т, $J = 8.0$, H-5,5'); 8.06 (2H, д, $J = 8.0$, H-7,7'); 8.16 (2H, д, $J = 8.0$, H-4,4')
16	4.20 (6H, с, N-CH_3); 6.86 (2H, с, CH=CH); 7.39 (1H, с, <i>meso</i> -H); 7.55 (2H, т, $J = 8.0$, H-6,6'); 7.66 (2H, т, $J = 8.0$, H-5,5'); 8.02 (2H, д, $J = 8.0$, H-7,7'); 8.13 (2H, д, $J = 8.0$, H-4,4')
17*	4.32 (6H, с, N-CH_3); 4.55 (2H, с, <i>meso</i> -H); 7.81 (2H, т, $J = 9.0$, H-6,6'); 7.88–7.97 (2H, м, H-5,5' + 2H, CH=CH); 8.13 (2H, д, $J = 9.0$, H-7,7'); 8.26 (2H, д, $J = 9.0$, H-4,4')

* Спектры снимали в DMSO-d_6 (соединения 1–3, 6–14, 16), дейтеротрифторуксусной кислоте (соединения 4, 5) и в дейтероацетонитриле (соединение 17).

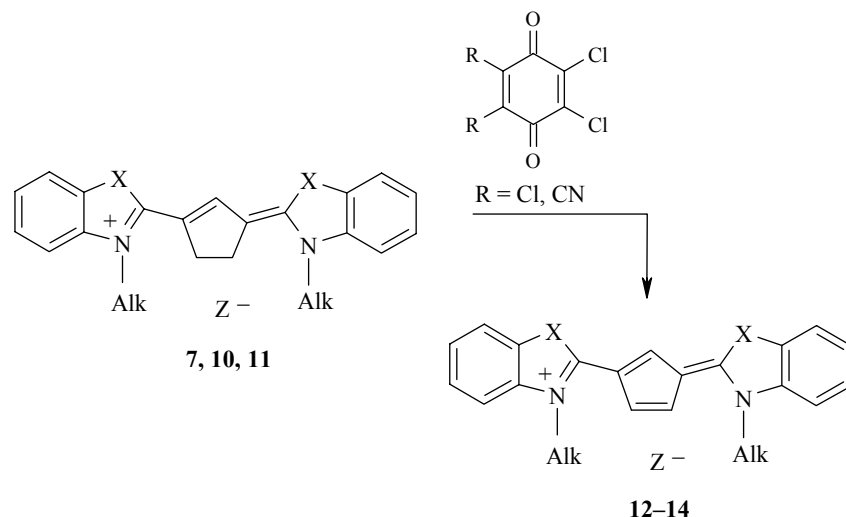
метиленовых групп в их α, α' -положениях находятся в более слабом поле, чем в β, β' -положениях. Правильность такого отнесения была подтверждена путем определения спектра соединения **4** в растворе CD_3OD , где сигнал групп α, α' - CH_2 за счет дейтерообмена исчезает. У бис(N-метилбенз[*c,d*]индолиевой) соли строения **5**, содержащей пентаметиленовый мостик, сигналы протонов групп γ - CH_2 находятся в наиболее сильном поле (α - CH_2 – 3.40, β - CH_2 – 1.98 и γ - CH_2 – 1.79 м. д.).

На основе солей **1–6** синтезированы карбоцианины с этиленовой мостиковой группировкой в хромофоре **7–11** (табл. 3). Индокарбоцианин **7** получен конденсацией соли **1** с ди(этоксиметил)ацетатом в смеси уксусного ангидрида и пиридина. При получении карбоцианинов **8, 9** – производных бенз[*c,d*]индола – в качестве электрофильных агентов были использованы N-фенилэтоксиметанимин либо ДМФА в уксусном ангидриде, а при синтезе хиноцианина **10** и тиацианина **11**, полученного по методике [4], – N-фенилэтоксиметанимин в среде пиридина.



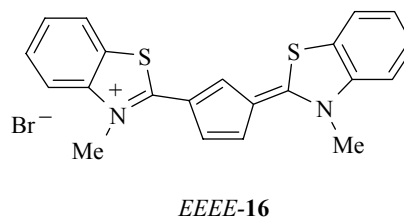
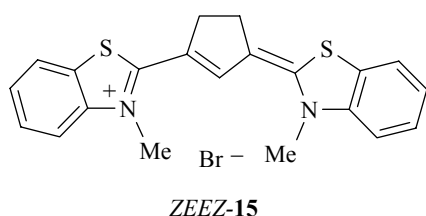
Недавно нами была описана возможность дегидрирования этиленовой мостиковой группировки в хромофоре тиакарбоцианинов до виниленовой под воздействием хинонов [10]. Оказалось, что эта реакция является общей для триметинцианинов такого типа, содержащих различные гетероциклические остатки. Высокоосновный хинокарбоцианин **10** и среднеосновный тиакарбоцианин **11** дегидрируются хлоранилом в ацетонитриле с образованием красителей **13** и **14** соответственно. В случае низкоосновного индокарбоцианина **7** только использование 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинона, который является более сильным окислителем, позволило получить карбоцианин **12**.

Ранее ряд карбоцианинов, триметиленовый хромофор которых закреплен 1,2-виниленовой группой, был получен взаимодействием циклопентадиена с алкилтио- или бромзамещенными четвертичными солями азотистых гетероциклов [3, 11].



7, 12 X = CMe₂, Alk = Me; 7 Z⁻ = BF₄⁻, 12 Z⁻ = ClO₄⁻; 10, 13 X = -CH=CH-, Alk = Me,
 10 Z⁻ = TosO⁻, 13 Z⁻ = ClO₄⁻; 11, 14 X = S, Alk = Et, Z⁻ = Br⁻

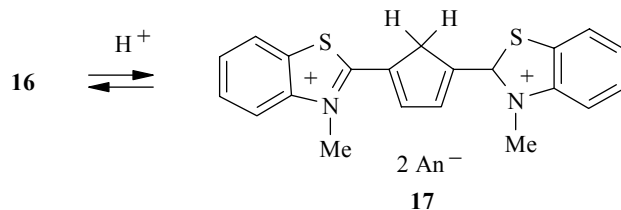
С целью выяснения пространственного строения тиакарбоцианинов с этиленовой и виниленовой мостиковыми группировками в хромофоре мы использовали ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО). Так как в спектрах ЯМР ¹H данных соединений сигналы хорошо разрешены и практически не перекрываются, интерпретация результатов оказалась полностью однозначной. В спектрах тиакарбоцианина **15** (синтезирован по данным [4]) наблюдается кросс-пик, соответствующий наличию ЯЭО между протонами N-алкильных групп и протоном в *мезо*-положении хромофора. Напротив, в красителе с виниленовым мостиком **16** кросс-пик обнаружен между сигналами групп N-CH₃ и протонами виниленового мостика. Взаимодействие между протонами мостиковых групп и N-этильными заместителями наблюдается для тиакарбоцианинов, содержащих как этиленовый, так и виниленовый мостик и атом хлора или нитрильную группу в *мезо*-положении хромофора [10]. Таким образом, установлено, что введение только этиленового мостика в тиакарбоцианин сопровождается изменением конформации хромофора от *all-trans-E,E,E,E*, как у незамещенного в хромофоре аналога, до *Z,E,E,Z*, в то время как введение виниленового мостика не меняет конформации.



Характеристики соединений 1, 3–10, 12–14, 16

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %				Т. пл., °С	Выход, %
		С	Н	Hal	N (S)		
1	C ₂₆ H ₃₄ B ₂ F ₈ N ₂	<u>57.20</u>	<u>6.45</u>		<u>5.16</u>	227–228	56
		56.96	6.25		5.11		
3	C ₂₄ H ₂₆ Br ₂ N ₂	<u>57.29</u>	<u>5.36</u>		<u>5.43</u>	187–188	29
		57.38	5.22		5.58		
4	C ₂₈ H ₂₆ Br ₂ N ₂			<u>28.74</u>	<u>4.92</u>	220–221	47
				29.03	5.06		
5	C ₂₉ H ₂₈ B ₂ F ₈ N ₂	<u>59.94</u>	<u>4.77</u>		<u>4.80</u>	201–203	30
		60.24	4.88		4.85		
6	C ₄₂ H ₅₄ Cl ₂ N ₂ O ₁₀		–	<u>7.97</u>	<u>3.34</u>	199–201	39
				8.15	3.22		
7	C ₂₇ H ₃₁ BF ₄ N ₂	<u>68.89</u>	<u>6.60</u>		<u>6.04</u>	217–218	66
		68.94	6.64		5.96		
8	C ₃₆ H ₃₀ N ₂ O ₃ S	<u>75.77</u>	<u>5.30</u>		<u>4.91</u>	218–220	81
		75.90	4.97		5.08		
9	C ₄₃ H ₅₁ ClN ₂ O ₆	<u>71.01</u>	<u>7.07</u>		<u>3.85</u>	211–213	38
		71.00	7.08		3.83		
10	C ₃₂ H ₃₀ N ₂ O ₃ S	<u>73.54</u>	<u>5.79</u>		<u>5.36</u>	175–176	47
		73.60	6.03		5.26		
12	C ₂₇ H ₂₉ ClN ₂ O ₄	<u>67.42</u>	<u>6.08</u>	<u>7.37</u>	–	190–192	82
		67.27	6.04	7.22			
13	C ₂₅ H ₂₃ ClN ₂ O ₄	<u>66.59</u>	<u>5.14</u>	<u>7.86</u>	–	212–214	78
		66.46	5.08	7.85			
14	C ₂₃ H ₂₁ BrN ₂ S ₂		–	<u>17.02</u>	<u>(13.66)</u>	153–154	87
				16.94	(13.49)		
16	C ₂₁ H ₁₇ BrN ₂ S ₂		–	<u>18.11</u>	<u>(14.53)</u>	247–249	89
				17.90	(14.84)		

На примере тиакарбоцианина **16** методом ЯМР ¹H показано, что в отличие от красителя с насыщенной мостиковой группировкой **15** при протонировании карбоцианинов с виниленовым мостиком присоединение протона протекает не по α-, как обычно [12], а по β-положению хромофора с образованием дикатионов симметричного строения типа **17** (соединение не выделялось). Протонирование проводили трифторметансульфокислотой в растворе CD₃CN. При этом сигнал протонов виниленового мостика (δ = 6.85) сдвигается в слабое поле (δ = 7.40), а сигнал группы СН в мезоположении хромофора (δ = 7.38 м. д.) исчезает. Вместо него появляется сигнал, отвечающий метиленовой группе (δ = 4.55 м. д.). Протонирование



сопровождается гипсохромным смещением максимума поглощения в электронном спектре на 64 нм. Присоединение протона по β -положению хромофора связано с тем, что у красителей с виниленовым мостиком в этом положении сосредоточен частичный отрицательный π -заряд, равный -0.059 (значение получено квантово-химическими расчетами по методу ППП). Кроме того, присоединение протона по β -положению хромофора сохраняет цепь сопряжения.

Спектральные данные синтезированных красителей (табл. 4) подтверждают установленный ранее факт углубления окраски триметинцианинов под влиянием этиленового и ее повышение под влиянием виниленового мостиков, как и более сильное влияние последнего [10].

Т а б л и ц а 4

Характеристики длинноволновых полос поглощения растворов красителей 7–14, 16 в метаноле

Соединение	λ_{\max} , нм (lg ϵ)	λ_{\max} , нм (lg ϵ)*	$\Delta\lambda_{\max}$, нм	$\Delta\nu$, см ⁻¹
7	592 (5.00)	545 (5.08)	47	1456
8	814 (5.21)	755 (5.10)	59	960
9	892 (5.10)	821 (5.13)	71	969
10	716 (4.90)	605 (5.25)	111	2562
11	601 (5.20)	558	43	1282
12	482 (4.76)		-63	2398
13	533 (4.87)		-72	2232
14	472 (4.91)		-76	2885
16	469 (4.99)	554	-85	3271

* Характеристики для незамещенных в цепи аналогов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборе Varian-300 (300 МГц), внутренний стандарт ГМДС, δ 0.055 м. д. Электронные спектры поглощения соединений снимали на спектрофотометре Shimadzu UV-3100. Чистоту препаратов контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент хлороформ. Соединения **11** и **15** получены по известной методике [4].

Получение бисчетвертичных солей 1–6 (общая методика).

Дитетрафторборат **2,2'**-тетраметиленис(1,3,3-триметил-3H-индолия) (**1**). К раствору 3.2 г (20 ммоль) 1,3,3-триметилксиндола в 20 мл безводного эфира при перемешивании добавляют по каплям раствор реактива Гриньяра,

полученного из 0.5 г (20 ммоль) металлического магния и 2.16 г (10 ммоль) 1,4-дибромбутана в 10 мл абсолютного эфира. После прибавления раствора реакционную смесь нагревают 2 ч при 40 °С. Растворитель упаривают при пониженном давлении при 0 °С и прибавляют 12 мл 22% HBF_4 . Осадок отфильтровывают и промывают эфиром. Соединение **1** перекристаллизовывают из ацетонитрила.

Соли 2–4 получают аналогично, но прибавляют 20% HBr (кристаллизуют из этанола), в случае соли **6** – 20% хлорную кислоту (кристаллизуют из метанола). Реактив Гриньяра для синтеза соли **5** получают из 1,5-дибромпентана.

Тетрафторборат 1,3,3-триметил-2-[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигидроиндол-2-илиден)-циклопент-1-енил]-3Н-индолия (7). Смесь 0.23 г (0.42 ммоль) соли **1**, 0.13 г (0.84 ммоль) ди(этоксиметил)ацетата, 0.03 г (0.42 ммоль) пиридина, 2 мл уксусного ангидрида кипятят 7 мин. Охлаждают и реакционную массу обрабатывают эфиром и водой. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром и перекристаллизовывают из 2-пропанола.

***n*-Толуолсульфонат 1-метил-2-[3-(1-метил-1,2-дигидробензо[*c,d*]индолилиден-2)-1-циклопентенил]бенз[*c,d*]индолия (8)**. Сплавляют 0.28 г (0.50 ммоль) соли **4** с 1.25 г (6.71 ммоль) метилтозилата в течение 1 ч при 100–110 °С. Плав обрабатывают эфиром, ацетоном. Соль дитозилата, 0.15 г (1 ммоль) ди(этоксиметил)ацетата, 0.04 г (0.50 ммоль) пиридина, 2.5 мл уксусного ангидрида кипятят 7 мин. Реакционную массу охлаждают и обрабатывают эфиром и водой. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром. Перекристаллизовывают из метанола.

Перхлорат 1-бутил-6-бутокси-2-[3-(1-бутил-6-бутоксibenzo[*c,d*]индолилиден-2)-1-циклопентенил]бенз[*c,d*]индолия (9). Смесь 0.215 г (0.25 ммоль) биссоли **6**, 0.075 г (0.50 ммоль) *N*-фенилэтоксиметанимина, 0.025 г (0.25 ммоль) пиридина в 1 мл уксусного ангидрида кипятят 2 мин в пламени горелки. После охлаждения отфильтровывают осадок, который промывают водой, эфиром и перекристаллизовывают из ацетонитрила.

***n*-Толуолсульфонат 1-метил-2-[3-(1-метилхинолинилиден-2)-1-циклопентенил]хинолиния (10)** получают из соли **3** аналогично соединению **8**, но кипятят с *N*-фенилэтоксиметанимином в пиридине 3 мин. Перекристаллизовывают карбоцианин из ацетонитрила.

Перхлорат 1,3,3-триметил-2-[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигидроиндол-2-илиден)циклопента-1,4-диенил]-3Н-индолия (12). Растворяют 0.20 г (0.43 ммоль) карбоцианина **7** в 3 мл ацетонитрила, добавляют 0.195 г (0.86 ммоль) 2,6-дихлор-3,5-дицианобензохинона и кипятят 3 мин. Продукт осаждают эфиром, отфильтровывают, промывают толуолом, эфиром, хроматографируют на Al_2O_3 (элюент хлороформ). Краситель переводят в перхлорат, растворяя в ацетонитриле и добавляя водный насыщенный раствор перхлората натрия. Перекристаллизовывают из смеси этанол–2-пропанол, 1:1.

Перхлорат 1-метил-2-[3-(1-метил-1,2-дигидро-2-хинолинилиден)-1,4-циклопентаденил]хинолиния (13). Растворяют 0.20 г (0.38 ммоль) карбоцианина **10** в 10 мл ацетонитрила и прибавляют 0.177 г (0.72 ммоль) хлоранила. Через 30 мин осадок отфильтровывают, промывают теплым бензолом, эфиром и перекристаллизовывают из ацетонитрила. Краситель переводят в перхлорат водным раствором NaClO_4 .

Бромид 3-этил-2-[3-(3-этил-2,3-дигидро-1,3-бензотиазол-2-илиден)-1,4-циклопентаденил]-1,3-бензотиазолия (14) получают аналогично из цианина **11**, но нагревают при 100 °С в течение 30 мин. Перекристаллизовывают из ацетонитрила.

Бромид 3-метил-2-[3-(3-метил-2,3-дигидро-1,3-бензотиазол-2-илиден)-1,4-циклопентаденил]-1,3-бензотиазолия (16) получают аналогично соединению **14** из **15**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. В. Рожкова, Б. И. Шапиро, Ю. Л. Сломинский, А. И. Толмачев, *Журн. науч. и приклад. фото- и кинематограф.*, **46**, № 2, 10 (2001).
2. І. В. Валюх, О. В. Слободянюк, В. Б. Ковальська, А. В. Гранжан, Ю. Л. Сломінський, С. М. Ярмолюк, *Журнал фізичних досліджень*, **6**, 236 (2002).
3. J. D. Kendall, Eng. Pat. 431187; *Zbl.*, I, 4659 (1936).
4. И. К. Ушенко, *Укр. хим. журн.*, **14**, 50 (1948).
5. М. А. Кудинова, Е. И. Майборода, Ю. Л. Сломинский, А. И. Толмачев, *ХГС*, 1186 (1994). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **30**, 1024 (1994)].
6. М. А. Кудинова, Е. И. Майборода, Ю. Л. Сломинский, А. И. Толмачев, *ХГС*, 1319 (1993). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **29**, 1129 (1993)].
7. G. Jenisch, *Monatsh. Chem.*, **27**, 1223 (1906).
8. K. Brunner, *Ber.*, **38**, 1359 (1905).
9. H. Balli, R. Naef, *Dyes Pigm.*, **1**, 139 (1980).
10. Е. И. Майборода, Ю. Л. Сломинский, А. И. Толмачев, *Укр. хим. журн.*, **68**, № 6, 106 (2002).
11. H. L. Ammon, W. D. Erhardt, *J. Org. Chem.*, **45**, 1914 (1980).
12. А. И. Толмачев, М. Ю. Корнилов, Е. Ф. Карабан, *Теор. и эксперим. химия*, **12**, 817 (1976).

Институт органической химии
НАН Украины, Киев 94,
e-mail: bvn1967@rambler.ru

Поступило 04.04.2003
После доработки 13.10.2007

^aКиевский национальный университет
им. Тараса Шевченко, Киев 01033, Украина
e-mail: atver@mail.univ.kiev.ua
