

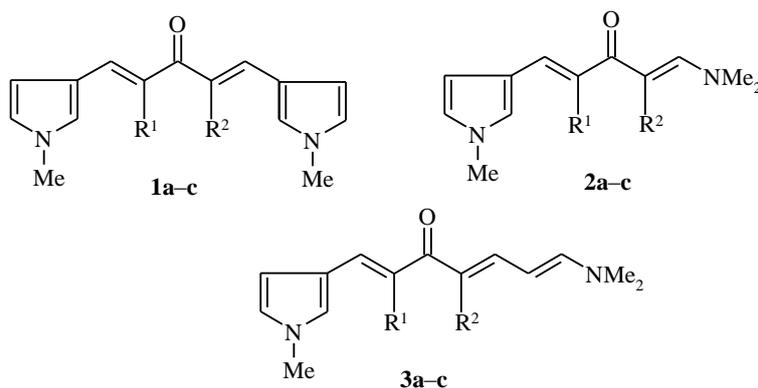
Ж. А. Красная, Ю. В. Смирнова

**ПРОТОНИРОВАНИЕ И АЛКИЛИРОВАНИЕ
КРОСС-СОПРЯЖЕННЫХ КЕТОНОВ,
СОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕВОЙ N-МЕТИЛПИРРОЛЬНЫЙ ЦИКЛ**

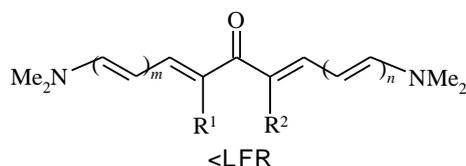
Протонирование и алкилирование кросс-сопряженных кетонов, содержащих концевой N-метилпиррольный цикл, происходит по атому кислорода. Протонирование сопровождается сильным bathochromным сдвигом максимума поглощения в электронном спектре, а алкилирование приводит к этокси-полиметиновым солям. Изучена возможность использования этих солей для синтеза этоксицианиновых красителей.

Ключевые слова: кросс-сопряженные полиеновые кетоны, N-метилпирролы, полиметиновые соли, цианиновые красители.

Ранее [1, 2] нами были получены кросс-сопряженные кетоны **1a-c** – **3a-c**, содержащие в β- или β,β'-положениях N-метилпиррольные циклы.



1-3 a $R^1 = R^2 = H$; **b** $R^1 + R^2 = (CH_2)_2$; **c** $R^1 + R^2 = (CH_2)_3$



Эти соединения являются аналогами синтезированных ранее α,α'-бис-(ω-диметиламинополиенил)кетонов (БДАК), которые обладают такими специфическими свойствами, как ярко выраженная сольватохромия [3], термохромизм [4], флуоресценция и генерация лазерного излучения [5], чрезвычайно легкое протонирование и алкилирование по атому кислорода [6–8].

Указанные свойства обусловлены оптически легко возбудимой π -электронной системой БДАК, образующейся за счет взаимодействия двух аминополиеновых хромофоров через карбонильную группу.

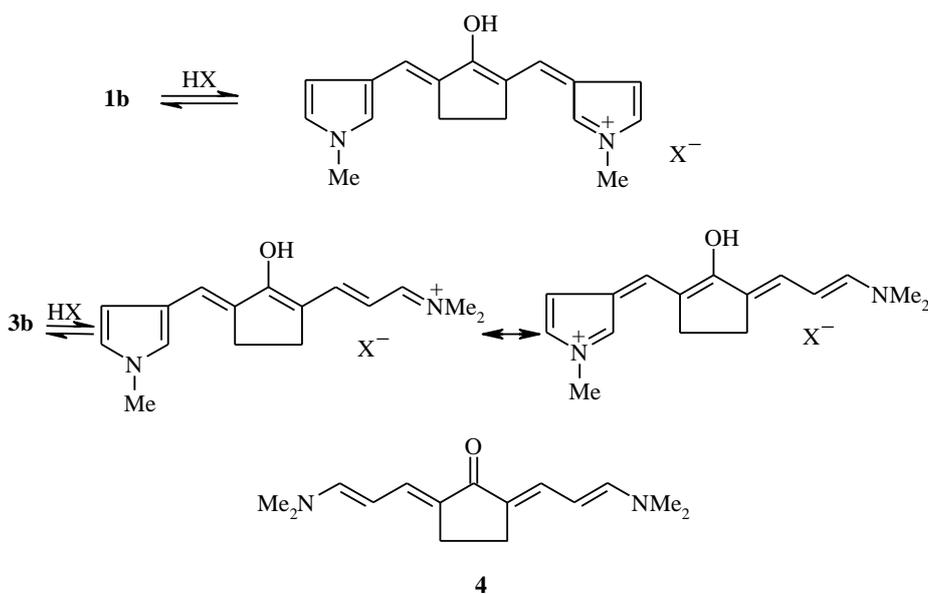
Поскольку в структуре кетонов **1a–c** – **3a–c** также присутствуют два хромофора, взаимодействующие через карбонильную группу, но, в отличие от БДАК, в них одна или обе группы NMe_2 заменены на N -метилпиррольный цикл, представляло несомненный интерес изучить их свойства.

Спектрально-флуоресцентные свойства кетонов **1a–c** – **3a–c** (**6a–c** и **7a–c**) изучены нами в работах [9, 10].

Настоящее сообщение посвящено протонированию и алкилированию кетонов **1–3**, а также выяснению возможностей получения на их основе полиметиновых красителей.

Мы изучили протонирование кетонов **1b** и **3b** в растворах CH_2Cl_2 , содержащих H_2SO_4 . Оказалось, что они легко протонируются по атому кислорода с изменением окраски раствора от практически бесцветной (кетон **1b**) или слабо-розовой (кетон **3b**) до малиновой.

Данные электронных спектров поглощения нейтральной и протонированной форм соединений **1b** и **3b** приведены в табл. 1. Для сравнения представлены также данные аналогичных спектров БДАК **4**, изученного ранее [11].



Т а б л и ц а 1

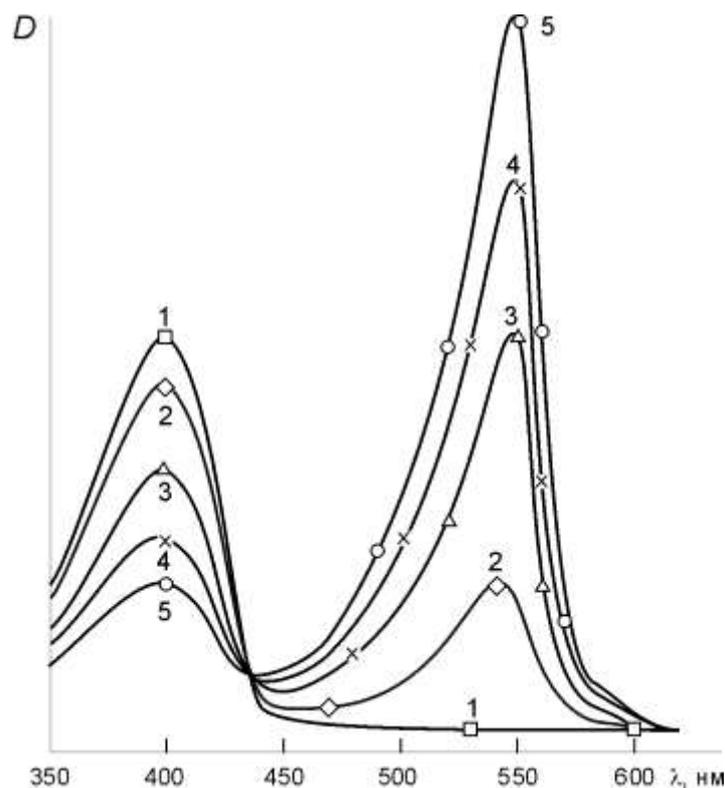
Электронные спектры поглощения нейтральной и протонированной форм соединений **1b**, **3b** и **4** в растворах CH_2Cl_2

Соединение	λ_{max} , нм (ϵ)		Изобестическая точка, λ , нм
	Основание	Сопряж. кислота	
1b	400 (26 600)	550 (46 400)	428 (5 300)
3b	448 (33 300)	543 (51 500) 520 пл (41 100)	463 (17 300)
4	473 (82 100)	606 (187 000)	514 (9 100)

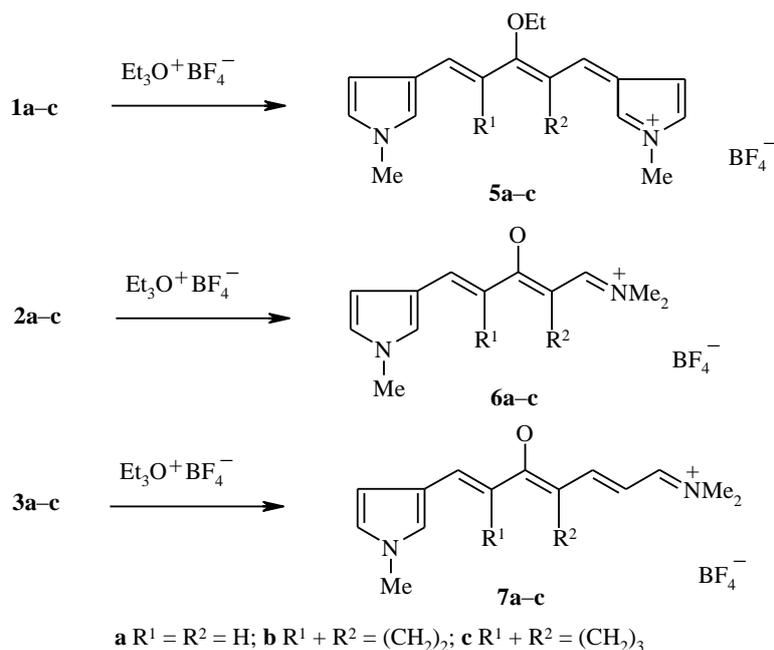
Переход от непротонированной формы к протонированной сопровождается сильным bathochromным сдвигом, который особенно значителен ($\Delta\lambda$ 150 нм) для симметричного кетона **1b**. В то же время bathochromный сдвиг при протонировании кетона **3b** ($\Delta\lambda$ 95 нм) меньше, чем при протонировании БДАК **4** ($\Delta\lambda$ 133 нм). Это может быть объяснено большим вкладом N-диметиламиновинильного фрагмента в сопряжение по сравнению с N-метилпиррольным циклом.

Поглощение нейтральной и протонированной форм соединений **1b** и **3b** подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера. В растворах этих кетонов в CH_2Cl_2 происходит переход основание–кислота, о чем свидетельствует наличие изобестической точки в УФ спектрах растворов с различной концентрацией H_2SO_4 (рисунок).

Алкилирование БДАК приводит к алкоксиполиметиновым солям, которые являются основными промежуточными продуктами в синтезе цианиновых красителей [12]. В данной работе мы обнаружили, что алкилирование кросс-сопряженных кетонов **1a–c** – **3a–c** также протекает по атому кислорода и приводит к соответствующим этоксиполиметиновым солям **5a–c** – **7a–c**, содержащим один или два концевых N-метилпиррольных цикла.



Электронные спектры поглощения соединения **1b** в CH_2Cl_2 ($c = 2.8$ моль/л) при концентрациях H_2SO_4 ($\times 10^{-5}$ моль/л): $c = 0$ (1), 0.48 (2), 0.97 (3), 1.5 (4), 1.9 (5)



В качестве алкилирующего агента использовался тетрафторборат триэтилоксония, позволяющий провести алкилирование в очень мягких условиях: $-10-0\text{ }^\circ\text{C}$, сухой CH_2Cl_2 . Протекание реакции контролировалось по исчезновению в УФ спектре λ_{max} исходного кетона и появлению в длинноволновой области λ_{max} этоксиполиметиновой соли.

При алкилировании кетонов **1–3** мы обнаружили, что образующиеся этоксиполиметиновые соли сильно различаются по устойчивости. Так, при алкилировании кетонов **2b,c** и **3a,c** с хорошими выходами (60–90%) были выделены устойчивые кристаллические полиметиновые соли **6b,c** и **7a,c**. Алкилирование кетона **3b** проходит не полностью даже в более жестких условиях (табл. 2), выход тетрафторбората **7b** не превышал 17%. Хотя с помощью УФ спектров мы наблюдали образование тетрафторборатов **5a–c** и **6a**, выделить эти соли из-за их неустойчивости нам не удалось.

Т а б л и ц а 2

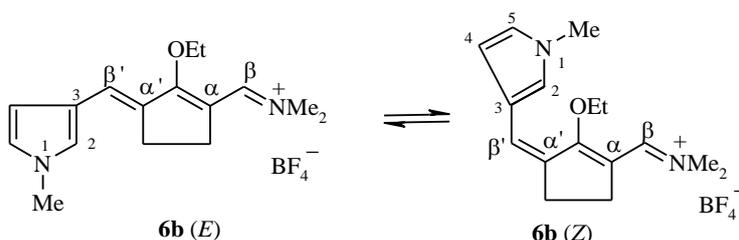
Условия реакции, выходы и константы алкоксиполиметиновых солей **6b,c** и **7a–c**

Соединение	Условия реакции		Т. пл., °C	УФ спектр (CH_2Cl_2) λ_{max} , нм (ϵ)	Выход, %
	Т., °C	t, ч			
6b	$-15 - -10$	1	159–165 (разл.)	470 (42 300)	92
6c	-10	1.7	117–122	475 (45 300)	58
7a	$-10-0$	2	181–184 (разл.)	538 (21 300)	66
7b	$-10-10$	2	196–199	560 (49 000)	17
	$55-60$	0.8			
7c*	$-10-0$	2	>130 (разл.)	538	80

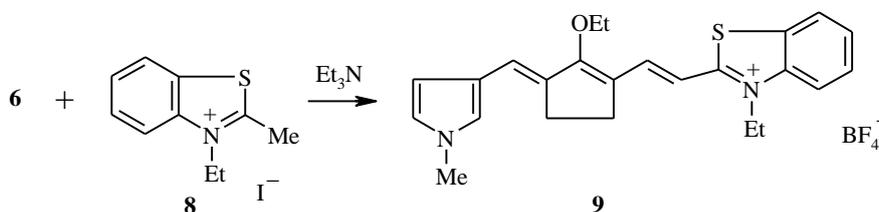
* Определить значение экстинкции не удалось из-за плохой растворимости соединения **7c** в CH_2Cl_2 .

Строение полученных этоксиполиметиновых солей подтверждают спектры ЯМР ^1H , а также максимумы поглощения в электронных спектрах (табл. 2), весьма характерные для полиметиновых солей.

Интересно отметить, что в спектре ЯМР ^1H (CD_2Cl_2) соли **6b** наблюдаются два набора сигналов для протонов $\beta\text{-H}$ (8.01 и 8.11), $\beta'\text{-H}$ (7.29 и 7.53), протонов пиррольного фрагмента Н-2 (7.01 и 7.08), Н-4 (6.38 и 6.41), а также группы NMe (3.70 и 3.72) и четыре сигнала протонов группы NMe_2 (3.42, 3.48, 3.50 и 3.53 м. д.). Приведенный спектр ЯМР ^1H можно объяснить наличием *E*- и *Z*-изомеров по α',β' -двойной связи. Их соотношение, определенное по интегральной интенсивности сигналов, составляет 1 : 3. Четыре сигнала протонов группы NMe_2 обусловлены заторможенностью вращения вокруг связи $\beta\text{-C}=\text{N}^+$.



Мы изучили также возможность получения цианиновых красителей из тетраборфторатов **6b,c** и **7a-c**. При взаимодействии соли **6b** с иодидом 2-метил-3-этилбензотиазолия **8** в уксусном ангидриде в присутствии триэтиламина нами был получен цианиновый краситель **9** с выходом 24%.



Этоксиполиметиновые соли **6c** и **7a-c** оказались неустойчивыми в условиях реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H получали на приборах Bruker MW-250 (250 МГц), внутренний стандарт ТМС. УФ спектры регистрировали на приборе Specord UV-vis.

Низкие выходы соединений **7b** и **9** не позволили использовать элементный анализ при их идентификации.

Тетрафторборат [2,4-диметилен-5-(N-метилпирролил-3)-3-этоксипента-2,4-диенил-иден]диметиламмония (6b). К раствору 80 мг (0.035 ммоль) кетона **2b** в 3 мл сухого CH_2Cl_2 при перемешивании и температуре $-10\text{ }^\circ\text{C}$ по каплям добавляют раствор 0.1 г (0.049 ммоль) $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ в 1 мл сухого CH_2Cl_2 . Реакционную массу перемешивают при $-15\text{--} -10\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, после чего упаривают (без нагревания). К твердому остатку добавляют абсолютный эфир с несколькими каплями абс. MeOH , осадок растирают и отфильтровывают. Осадок суспендируют в CHCl_3 , растирают, кристаллы отфильтровывают и промывают CHCl_3 , а затем абсолютным эфиром. Получают 110 мг (92%) соединения **6b** в

виде красных кристаллов с т. пл. 159–165 °С (разл.). УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ): 470 (42 300). По данным спектра ЯМР ^1H соединение **6b** представляет собой смесь *E*- и *Z*-изомеров по α',β' -двойной связи, *E-Z* 1 : 3. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2), δ , м. д.: 1.49 (3H, т, Me); 2.90 (2H, м, CH_2); 3.05 (2H, м, CH_2); 3.42, 3.48, 3.50 и 3.53 (6H, четыре с, NMe_2 , *E,E* и *Z,Z*); 3.70 и 3.72 (3H, два с, NMe , *E* и *Z*); 4.52 (2H, к, OCH_2); 6.38 и 6.41 (1H, уш. с, H-4, *Z* и *E*); 6.72 (1H, уш. с, H-5); 7.01 и 7.08 (1H, два уш. с, H-2, *Z* и *E*); 7.29 и 7.53 (1H, два уш. с, β' -H, *Z* и *E*); 8.01 и 8.11 (1H, два с, β -H, *Z* и *E*). Найдено, %: C 55.73; H 6.68; N 8.12. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 55.51; H 6.70; N 8.09.

Тетрафторборат [5-(*N*-метилпирролил-3)-2,4-триметилен-3-этоксипента-2,4-диенилиден]диметиламмония (6с) получают аналогично. Для выделения продукта **6с** остаток, полученный после упаривания реакционной массы, растирают в абсолютном эфире, растворитель декантируют, осадок растворяют в CHCl_3 , нерастворившуюся часть отфильтровывают, фильтрат упаривают, маслообразный остаток растирают в абсолютном эфире, выход 58%. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ): 475 (45 300). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.45 (3H, т, Me); 1.83 (2H, м, CH_2); 2.69 (2H, м, CH_2); 3.58 (3H, с, NMe_2); 3.68 (3H, с, NMe_2); 3.71 (3H, с, NMe); 4.16 (2H, к, CH_2); 6.39 (1H, т, $J_{4,5} = 2.0$, H-4); 6.79 (1H, т, $J_{4,5} = 2.0$, H-5); 7.00 (1H, уш. с, H-2); 7.25 (1H, уш. с, β' -H); 8.31 (1H, уш. с, β -H). Найдено, %: C 39.95; H 7.13; N 7.56. $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 40.10; H 7.00; N 7.78.

Тетрафторборат [7-(*N*-метилпирролил-3)-5-этоксипента-2,4,6-триенилиден]диметиламмония (7а). К раствору 50 мг (0.022 ммоль) кетона **3а** в 2 мл сухого CH_2Cl_2 при перемешивании и температуре -10 °С по каплям добавляют раствор 60 мг (0.03 ммоль) $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ в 1 мл сухого CH_2Cl_2 . Реакционную массу перемешивают при $-10-0$ °С в течение 2 ч. Затем растворитель удаляют в вакууме, остаток промывают абсолютным эфиром с добавлением нескольких капель MeOH, далее добавляют абсолютный эфир, осадок растирают и отфильтровывают. После суспендирования в абс. MeOH получают 50 мг (66%) соединения **7а** в виде темных красно-кирпичных кристаллов с т. пл. 181–184 °С (разл.). УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ): 538 (21 300). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.40 (3H, т, Me); 3.31 (3H, с, NMe_2); 3.48 (3H, с, NMe_2); 3.65 (3H, с, NMe); 4.20 (2H, к, CH_2); 6.09 (1H, д, $J_{\alpha,\beta} = 11.7$, α' -H); 6.50 (2H, м, γ -H и H-4); 6.70 (1H, уш. с, H-5); 6.97 (1H, д, $J_{\alpha,\beta} = 11.7$, α -H); 7.18 (1H, с, H-2); 7.30 (1H, д, $J_{\gamma,\delta} = 14.0$, δ -H); 8.23 (2H, м, β -H и β' -H). Найдено, %: C 55.20; H 6.73; F 22.00. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 55.51; H 6.70; F 21.95.

Тетрафторборат [7-(*N*-метилпирролил-3)-4,6-триметилен-5-этоксипента-2,4,6-триенилиден]диметиламмония (7с) получают аналогично с выходом 80%. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм: 538. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.46 (3H, т, Me); 1.80 (2H, м, CH_2); 2.42 (2H, м, CH_2); 2.70 (2H, м, CH_2); 3.42 (3H, с, NMe_2); 3.63 (3H, с, NMe_2); 3.70 (3H, с, NMe); 4.00 (2H, к, CH_2); 6.20 (1H, д, $J_{\beta,\gamma} = 13.6$, $J_{\gamma,\delta} = 15.0$, γ -H); 6.37 (1H, уш. с, H-4); 6.65 (1H, уш. с, H-5); 6.93 (1H, уш. с, β' -H); 7.18 (1H, уш. с, H-2); 8.15 (1H, д, $J_{\gamma,\delta} = 15.0$, δ -H); 8.30 (1H, д, $J_{\beta,\gamma} = 13.6$, β -H). Найдено, %: C 59.12; H 6.96; F 19.63. $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 59.08; H 7.05; F 19.68.

Тетрафторборат [4,6-диметилен-7-(*N*-метилпирролил-3)-5-этоксипента-2,4,6-триенилиден]диметиламмония (7b). К раствору 40 мг (0.016 ммоль) кетона **3b** в 2 мл сухого CH_2Cl_2 при перемешивании и температуре -10 °С по каплям добавляют раствор 42 мг (0.022 ммоль) $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ в 1 мл сухого CH_2Cl_2 . Реакционную массу перемешивают 1 ч при $-5-0$ °С, затем температуру поднимают до $5-10$ °С и перемешивают еще 1 ч. Реакция в этих условиях идет медленно, поэтому реакционную массу нагревают до кипения и кипятят 50 мин. По УФ спектру реакционная масса представляет собой смесь исходного кетона **3b** и алкоксиполиметиновой соли **7b**. После охлаждения до 20 °С раствор декантируют с маслообразного осадка и растворитель удаляют в вакууме. Остаток промывают абс. EtOH, добавляют абсолютный эфир, растирают и отделяют осадок. Полученный осадок суспендируют в абс. MeOH, нерастворившуюся часть отфильтровывают и промывают небольшим количеством абс. MeOH, затем абсолютным эфиром. Получают 10 мг (17%) соли **7b** в виде темных кристаллов с т. пл. 196–199 °С. УФ спектр (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (ϵ): 560 (49 000). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.30 (3H, т, Me); 2.47 (2H, уш. с, CH_2); 3.11 (3H, с, NMe_2); 3.33 (3H, с, NMe_2); 3.50 (3H, с, NMe); 4.35 (2H, к, CH_2); 5.70 (1H, д, $J_{\beta,\gamma} = 12.5$, $J_{\gamma,\delta} = 15.0$, γ -H); 6.10 (1H, уш. с, H-4); 6.48 (1H, уш. с, H-5); 6.70 (1H, уш. с, H-2); 6.85 (1H, уш. с, β' -H); 7.92 (1H, д, $J_{\gamma,\delta} = 15.0$, δ -H); 8.04 (1H, д, $J_{\beta,\gamma} = 12.5$, β -H). Сигналы протонов циклического фрагмента частично совпадают с остаточным сигналом DMSO-d_6 .

Тетрафторборат 2-[6-(3,5-диметилен-N-метилпирролил-3)-4-этоксигексатриен-1,3,5-ил-1]-3-этилбензотиазолия (9). Смесь 160 мг (0.52 ммоль) иодида 2-метил-3-этилбензотиазолия **8**, 0.6 мл 1 н. раствора Et₃N в Ac₂O, 45 мг (0.13 ммоль) тетрафторбората **6b** и 8 мл Ac₂O выдерживают 5 мин при 20 °С, затем 40 мин при 0 °С. Реакционную массу выливают в 50 мл эфира, осадок отфильтровывают. Осадок суспендируют в воде (30 мл), отфильтровывают, вновь суспендируют в воде (2 мл) и отфильтровывают. Полученные кристаллы промывают абсолютным эфиром с несколькими каплями абс. EtOH, затем абсолютным эфиром. Получают 15 мг (24%) красителя **9** в виде темных кристаллов с т. пл. 172–175 °С (разл.). УФ спектр (EtOH), λ_{max}, нм (ε): 585 (34 500). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.58 (6H, м, CH₃); 2.84 (2H, м, CH₂); 3.01 (2H, м, CH₂); 3.71 (3H, с, NMe); 4.48 (2H, к, CH₂); 4.91 (2H, к, CH₂); 6.32 (1H, уш. с, H-4); 6.67 (1H, уш. с, H-5); 6.79 (1H, д, J_{β,γ} = 16.5, γ-H); 6.92 (1H, д, J_{β,γ} = 16.5, β-H); 7.50–8.05 (6H, м, β'-H, H-2, Ph).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ж. А. Красная, Ю. В. Смирнова, В. С. Богданов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 785 (1996).
2. Ж. А. Красная, Ю. В. Смирнова, В. С. Богданов, *ХГС*, 654 (1996).
3. Ж. А. Красная, Т. С. Стыщенко, Б. М. Ужинов, С. А. Крашаков, В. С. Богданов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2084 (1983).
4. Л. А. Шведова, А. С. Татиколов, В. А. Кузьмин, Ж. А. Красная, А. Р. Беккер, *ДАН*, **276**, 654 (1984).
5. Л. А. Шведова, А. С. Татиколов, А. П. Дарманян, В. А. Кузьмин, Ж. А. Красная, *ДАН*, **276**, 164 (1984).
6. Ж. А. Красная, Т. С. Стыщенко, Е. П. Прокофьев, В. Ф. Кучеров, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 392 (1978).
7. Ю. А. Фанов, Ж. А. Красная, Т. С. Стыщенко, В. И. Словецкий, Э. И. Исаев, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 493 (1989).
8. Н. М.-Г. Швехгеймер, Ж. А. Красная, Т. С. Стыщенко, В. И. Словецкий, *Нефтехимия*, **29**, 567 (1990).
9. А. С. Татиколов, В. А. Кузьмин, Ж. А. Красная, Ю. В. Смирнова, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1293 (1999).
10. И. А. Васильева, М. Д. Галанин, Ж. А. Красная, А. Н. Никитина, Ю. В. Смирнова, З. А. Чижикова, *Краткие сообщения по физике ФИАН*, № 6, 47 (1998).
11. Ж. А. Красная, Т. С. Стыщенко, Е. П. Прокофьев, В. А. Петухов, В. Ф. Кучеров, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 595 (1976).
12. Ж. А. Красная, Т. С. Стыщенко, Е. П. Прокофьев, В. Ф. Кучеров, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 392 (1978).

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913
e-mail: kra@casr.ioc.ac.ru*

Поступило в редакцию 21.12.2000