

547,833

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА, ИССЛЕДОВАНИЯ  
И ПРИМЕНЕНИЯ ХИНОЛИНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

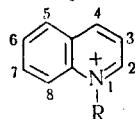
Г. Т. Пилюгин и Б. М. Гуцуляк

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	389
II. Синтез солей хинолиния	390
III. Химические свойства солей хинолиния	392
IV. Применение хинолиниевых соединений	422

## I. ВВЕДЕНИЕ

Хинолиниевые соединения представляют собой четвертичные соли хинолина, у которых R может принимать различные значения X, начиная от  $\text{CH}_3$  и кончая сложными жирными и ароматическими радикалами



В положениях 1—8 также могут находиться всевозможные заместители. X — кислотный остаток. Хинолиниевые соединения являются полупродуктами для синтеза красителей сенсибилизаторов фотоэмulsionий, красителей для окрашивания природных и синтетических волокон и биологических препаратов. Они обладают рядом интересных биологических свойств, из которых канцеростатические, фотодинамические, мутагенные, регулирующие рост растений, только начинают изучаться. В настоящее время хинолиниевые соединения широко исследуются на антисептические, химиотерапевтические, гипотенсивные и ганглоблокирующие свойства, вследствие чего среди них найден ряд весьма ценных веществ.

Четвертичные соли хинолиния, благодаря наличию электрофильного атома азота в ядре и понижения вследствие этого электронной плотности у атомов углерода, являются хорошими моделями для изучения реакций нуклеофильного характера, которые протекают с ними довольно легко. Хинальдиниевые и лепидиниевые соли, обладающие подвижной метильной группой, весьма реакционноспособные соединения и легко вступают в конденсацию с карбонилсодержащими органическими соединениями, орто-эфирами, солями диазония, нитрозосоединениями и пр., образуя красители различных классов.

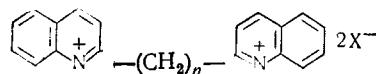
Красители — цианины являются хорошими моделями для изучения взаимозависимости между строением и окраской и обладают интересными фотоэлектрическими свойствами<sup>1</sup>. Хинолиниевые соединения находят также применение в качестве поверхностно-активных веществ и аналитических реагентов.

В настоящем обзоре более подробно рассмотрены работы последних 25—30 лет, так как именно в эти годы были проведены наиболее интересные исследования в области хинолиневых соединений. Некоторые вопросы, которые нашли достаточное отражение в других обзора, нами не были затронуты (например, связь окраски и строения, строения и фотографических свойств и т. п.).

## II. СИНТЕЗ СОЛЕЙ ХИНОЛИНИЯ

1. *Получение четвертичных солей алкилированием.* Простейшую четвертичную соль хинолина N-метилхинолинийодид впервые получил Вильямс<sup>2</sup> нагреванием йодистого метила с хинолином. Аналогично были получены галогениды N-метилхинальдиния и N-метиллепидиния<sup>3, 4</sup>. В зависимости от заместителей, находящихся в хинолиновом ядре, а также алкилирующего агента, реакция образования четвертичных солей протекает с различной скоростью. Некоторые производные хинолина, например 8-нитрохинолин, не взаимодействуют с галоидными алкилами, Деккер<sup>5</sup>, применив в качестве алкилирующего средства диметилсульфат, получил 8-нитрохинолиниевую соль. Арапкилгалогениды с атомом галоида в алкильной цепи тоже взаимодействуют с хинолинами, образуя четвертичные соли.

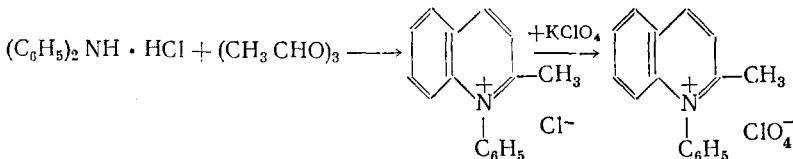
В настоящее время известно значительное число замещенных четвертичных солей хинолиния, его гомологов и производных. Имеется много вариантов проведения этой реакции как в присутствии растворителя (эфир, спирты, бензол, нитробензол и др.), так и без него. В качестве алкилирующих средств применяются галоидалкилы и арапкилы, а также алкильные эфиры серной или различных ароматических сульфокислот. В случае применения дигалоидпроизводных алкилов образуются двучетвертичные соли<sup>6-8</sup>.



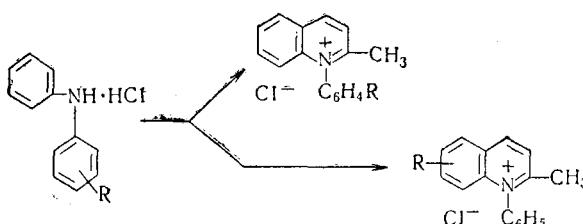
Кинетику реакции алкилирования хинолина галоидными алкилами впервые изучал Меншуткин<sup>9</sup>. Винклер и Хиншельвуд<sup>10</sup>, используя методику Меншуткина, исследовали скорость реакции между хинолином и иодистым метилом в растворе бензола. Позже было изучено<sup>11</sup> влияние алкила, галогена, а также гетероциклического основания на скорость образования четвертичных солей. Опыты проводили с эквимолярными количествами хинолиновых оснований и галоидалкилов в метиловом спирте. Количество образовавшейся четвертичной соли определяли измерением удельного сопротивления раствора. При возрастании количества углеродных атомов в алкильном радикале скорость реакции падает, но возрастает в порядке  $J > Br > Cl$ .

2. *Синтез солей хинолиния циклизацией вторичных ариламинов.* Принципиально новым методом синтеза четвертичных солей хинолиния является метод циклизации вторичных ароматических аминов с карбонилсодержащими органическими соединениями. Этот метод имеет общий характер — он позволяет синтезировать четвертичные соли как с жирными, или жирноароматическими, так и с ароматическими радикалами у атома азота. Последние не удалось пока получить другими методами, так как непосредственное арилирование хинолина не приводит к образованию N-арилчетвертичных солей хинолиния<sup>12</sup>. Галоидарилы и арильные эфиры ароматических сульфокислот не образуют четвертичных солей при нагревании с хинолином и его производными ввиду их малой

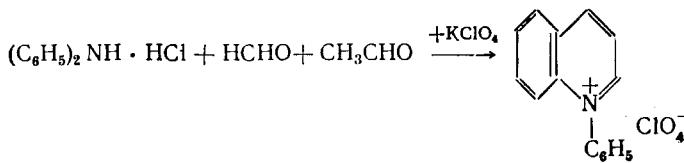
реакционной способности. Это было одной из причин отсутствия до недавнего времени как подобных четвертичных солей, так и их производных с арильными радикалами у гетероатома азота. Пилюгин и Крайнер<sup>13, 14</sup>, применив реакцию Дёбнера — Миллера к диариламинам, разработали общий метод получения N-арилхинальдиниевых четвертичных солей; реакция проходит по следующей схеме:



Вторичные ароматические амины, применявшиеся в конденсации с паральдегидом, могли образовать при этом только одно соединение в случае симметричного амина. При введении в реакцию несимметричного амина с равной степенью вероятности возможно образование двух изомерных веществ<sup>15</sup>.

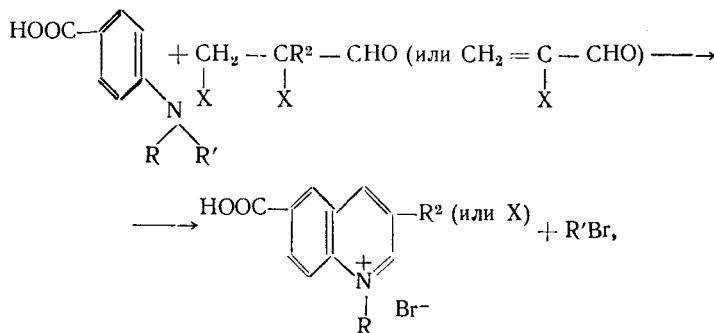


Однако в подавляющем большинстве был выделен только один из двух возможных изомеров. В дальнейшем было показано<sup>16</sup>, что вторичные ариламины в кислой среде взаимодействуют с простыми виниловыми эфирами, при этом тоже образуются N-арилчетвертичные соли хинальдиния. Замена паральдегида винилбутиловым эфиром значительно сокращает время проведения реакции и повышает выход четвертичных солей хинальдиния. Возможно также применение ацетала в этой реакции<sup>17</sup>, превращающегося в процессе омыления в уксусный альдегид. При использовании в качестве карбонилсодержащего компонента высших насыщенных альдегидов, например пропионового или масляного, получаются соответственно 2-этил-3-метил- и 2-пропил-3-этилзамещенные четвертичные соли N-арилхинолиния<sup>18</sup>. Известен также метод синтеза N-фенилхинальдиния путем нагревания дифениламина в растворе изобутилового спирта с изобутилатом натрия с последующим нагреванием реакционной смеси в кислом растворе<sup>17</sup>. В качестве конденсирующих средств для синтеза четвертичных солей хинальдиния циклизацией вторичных ариламинов с уксусным альдегидом, паральдегидом, альдольем или кротоновым альдегидом в растворе безводного спирта предложены  $FeCl_3$  и  $ZnCl_2$ <sup>19</sup>. Жирноароматические амины, например этиланилин, при взаимодействии с паральдегидом образуют четвертичные соли N-алкилхинальдиния. Применив реакцию Бейера<sup>20</sup> к вторичным аминам, Пилюгин и Гуцуляк синтезировали ряд N-арилзамещенных четвертичных солей лепидиний<sup>21-25</sup>. Получение некоторых ариллепидиниевых солей описано в патентной литературе<sup>26, 27</sup>. Введя в реакцию вместо ацетона метилэтилкетон, Ардашев и Тертов<sup>28</sup> получили 1-фенил-3-метиллепидинийперхлорат. При замене ацетона уксусным альдегидом можно получить N-арилхинолиниевую соль<sup>29</sup>:



$\beta$ -Оксипропионовый альдегид с дифениламином в присутствии нитробензола и серной кислоты также образует N-фенилхинолиний, выделенный в виде перхлората<sup>30</sup>.

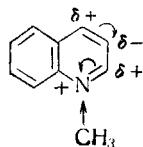
Непредельные карбонилсодержащие соединения при взаимодействии с диариламиналами образуют N-арилзамещенные четвертичные соли хинолиния и его гомологов<sup>26, 27, 31</sup>. Взаимодействие вторичных гетероциклических аминов с карбонилсодержащими соединениями также приводит к образованию производных хинолиния<sup>26, 32</sup>. Замена альдегидов метилвинилкетоном приводит к образованию соответствующих лепидиниевых солей. Вейганд с сотрудниками<sup>33, 34</sup> разработали интересный метод получения четвертичных солей 3-замещенных хинолинкарбоновых кислот кипячением в диоксане галоидальдегидов с N-замещенными аминобензойными кислотами. Реакцию можно представить в общем виде следующим уравнением:



где R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R'=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>; R<sup>2</sup>=H, Br, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X=Br. О синтезе N-арилхинолиниевых солей см. также<sup>35-41</sup>.

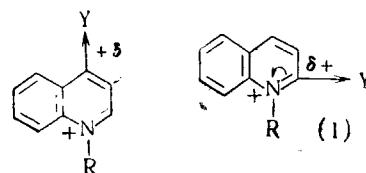
### III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ ХИНОЛИНИЯ

Вследствие наличия в четвертичных солях хинолиния электроноакцепторного четвертичного атома азота, электронная плотность атомов углерода пиридинового кольца по сравнению с основанием понижена, особенно в положении 2 и 4.



Поэтому для хинолиниевых соединений особенно характерны реакции нуклеофильного присоединения и замещения в положении 2 и 4, а в положении 3 электрофильные реакции протекают с трудом. При наличии во 2 или 4 положениях хинолиниевого ядра электроноакцепторных групп: —J, —SR, —OAr, —CN реакции нуклеофильного заме-

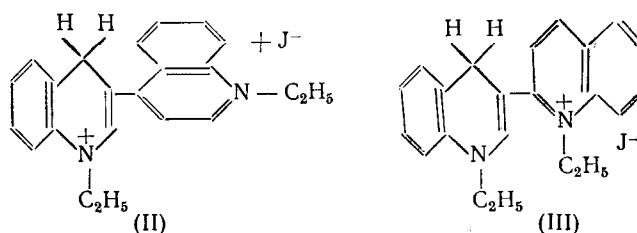
щения протекают более легко с отщеплением вышеуказанных групп (сравнительно с незамещенными), что объясняется увеличением положительного заряда на 2 и 4 углеродном атоме.



где  $Y = -J, -SR, -OAr, -CN$ .

Реакции нуклеофильного характера протекают легче в положении 4, чем в положении 2, однако некоторые из них, например, присоединение  $OH$ -группы и реакции с металлоорганическими соединениями протекают исключительно в положении 2.

Вышеприведенное электронное распределение (1) в ядре хинолиния можно иллюстрировать следующим экспериментальным фактом. При нагревании концентрированного спиртового раствора  $N$ -алкилхинолиний-иодида со щелочью образуются два изомерных красителя — красный и желтый, которые были названы эритроапоцианином (II) и ксантоапоцианином (III).<sup>45-47</sup>



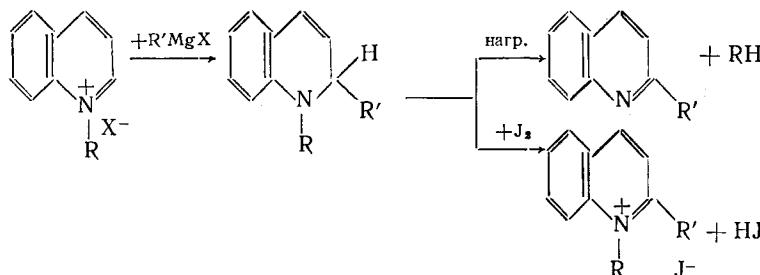
## 1. Реакции присоединения

*а. Присоединение водорода.* Присоединение к четвертичной соли хинолиния 1 моля водорода может привести к 1,2- и 1,4-дигидропроизводным хинолина, замещенным у атома азота. Ишии<sup>48</sup> исследовал восстановление 1-этилхинолиний-, хинальдиний- и липидинийиодидов при помощи  $Na_2S_2O_4$  в 5% -ном растворе бикарбоната натрия и нашел, что в некоторых случаях удается выделить дигидропроизводные. Восстановление четвертичных солей  $N$ -алкилхинолиния литийалюминийгидридом дает возможность получать малоустойчивые 1,2-дигидропродукты<sup>49</sup>, которые трудно выделить при восстановлении  $Na_2S_2O_4$ .

Майо и Ригби<sup>50</sup>, восстанавливая 1-метилхинолон в эфире действием  $LiAlH_4$ , получили 1-метилхинолиний, идентифицированный в виде хлорплатината. Однако позже было показано<sup>51</sup>, что при восстановлении  $LiAlH_4$  как 1-метилхинолинийиодида, так и 1-метил-2-хинолона, получается один и тот же продукт, а именно 1-метил-1,2-дигидрохинолин. Восстановление 1-(2,6-дихлорбензил)-3-амидокарбоксихинолинийбромида при помощи  $Na_2S_2O_4$  и  $NaBH_4$  приводит к одному и тому же продукту — амиду 1-(2,6-дихлорбензил)-1-дигидрохинолинкарбоновой кислоты<sup>52</sup>; на основании химических свойств (устойчивость к кислотам) и УФ-спектра ему было приписано строение 1,4-дигидропроизводного.

При более энергичном восстановлении хинолиниевых соединений при соединяются 2 моля водорода с образованием 1,2,3,4-тетрагидрохинолинов. Последние обладают всеми свойствами третичных аминов: перегоняются с водяным паром, образуют соли с кислотами, при действии алкилирующих агентов образуют четвертичные соли, вступают в азосочетание с ароматическими диазосоединениями с образованием ценных красителей. С азотистой кислотой дают нитрозосоединения. Тетрагидрохинолины являются также полупродуктами для получения ряда ценных фармацевтических препаратов, поэтому методам их синтеза было уделено большое внимание<sup>53-57</sup>.

б. *Присоединение других агентов. Присоединение в положении 2.* Фрейнд<sup>58-59</sup> изучал действие  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  на N-метилхинолиниевый иодид. Во всех случаях были получены 1-алкил-2-алкил (или арил) 1,2-дигидрохинолины или -хинальдины, которые легко восстанавливались в 1-алкил-1,2,3,4-тетрагидрохинолины. При окислении они превращались в ацилантраниловые кислоты. Бредли и Джефри<sup>60</sup> в 1954 г. более детально исследовали реакцию взаимодействия металлоорганических соединений с хинолиниевыми солями. Было показано, что метил-, этил-, пропил-, бутилмагнийиодиды и бромиды, независимо от строения, взаимодействуют с четвертичными солями хинолиния с образованием 2-замещенных 1-алкил-1,2-дигидрохинолинов. При нагревании последних образуются 2-замещенные хинолины. Иодалкилаты последних получаются при окислении дигидропродуктов иодом в спиртовом растворе:

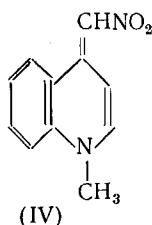


Эти же авторы впервые изучили взаимодействие четвертичных солей хинолина с диалкилкадмием.

Пиперидин при кипячении с водным раствором четвертичной соли хинолиния образует продукт присоединения<sup>61</sup> в положении 2.

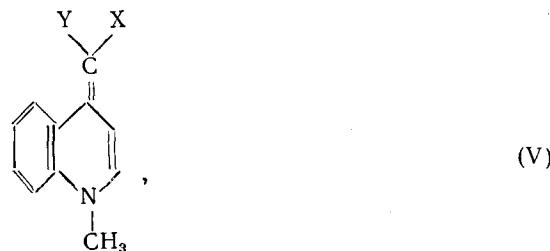
в. *Присоединение в положении 3.*  $\omega$ -Хлорацетофенон, реагируя с четвертичными солями в спиртовом растворе щелочи, образует 3-фенацилпроизводные<sup>62</sup>.

г. *Присоединение в положении 4.* Взаимодействие солей хинолиния с нитрометаном изучали Леонард и сотрудники<sup>63</sup>, которые нашли, что продукт реакции, вопреки утверждениям Кауфмана<sup>64</sup>, имеет строение (IV):



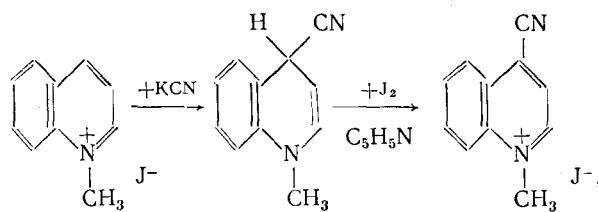
Это было доказано восстановлением (IV) над никелем Ренея до амина, бензоильное производное которого оказалось идентичным бензоильному производному 1-метил-4-аминометилтетрагидрохинолина, полученному исходя из 1-метил-4-циандигидрохинолина. Нитрометан присоединяется и к N-метилхинальдинийиодиду, однако с N-метиллепидийиодидом он не дает кристаллического продукта.

Малононитрил и циануксусный эфир, подобно нитрометану, присоединяются к хинолиниевым соединениям в положение 4 (V)<sup>65</sup>:



где  $X=Y=CN$ ;  $X=COOC_2H_5$ ;  $Y=CN$ . Так, при конденсации  $N$ -(2,4-дихлорбензил)-хинолинийбромида с динитрилом малоновой кислоты —  $N$ -(2,4-дихлорбензил)-1,4-дигидро-4-дицианометиленхинолин был получен с 90%-ным выходом<sup>62</sup>. Эфир циануксусной кислоты в этих условиях образует  $N$ -(2,4-дихлорбензил)-4-карбоэтоксицианметилен-1,4-дигидрохинолин. Леонард и Фостер<sup>66</sup> установили, что при взаимодействии  $N$ -метилхинолинийиода с фенилацетонитрилом образуется 1-метил-4-(цианобензил)-1,4-дигидрохинолин, а не  $o$ - $CH_3NHC_6H_4CH=CHCH_2C_6H_4CN$  или 1-метил-2(α-цианобензил)-1,2-дигидрохинолин, как допускал ранее Кауфман<sup>64</sup> для продукта конденсации  $N$ -метилхинальдинийсульфата с фенилацетонитрилом.

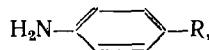
Хинолиниевые соли с цианистым калием образуют 1,4-продукты присоединения



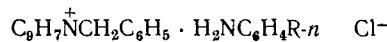
которые под действием иода в присутствии пиридина превращаются в четвертичные соли<sup>67</sup>.

д. *Присоединение с образованием аддуктов.* Четвертичные соли хинолиния склонны к образованию окрашенных аддуктов с ароматическими диаминами и фенолами<sup>68-70</sup>. Измаильский и Солодков<sup>71</sup> показали, что хинолиниевые соединения образуют со вторичными и третичнымиmonoаминами интенсивно окрашенные комплексы. Водой комплексы разлагаются, но при подборе растворителя иногда удается получить комплексы в кристаллическом виде. Указывается также, что хинолиниевые соли образуют с гидрохиноном, α- и β-нафтолами продукты желтого цвета с различными оттенками. Михайленко и Минафьев<sup>72</sup> наблюдали образование веществ красного цвета при взаимодействии  $N$ -бензилхинолинийхлорида с анилином, *p*-толуидином, дифениламином, *p*-нитроанилином, пиперидином, но неправильно приписали им строение полиме-

тиновых красителей. Вомпе<sup>73</sup> исследовал реакцию взаимодействия N-бензилхинолинийхлорида с первичными аминами формулы:



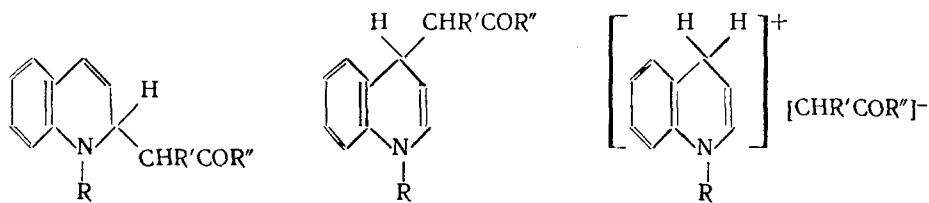
где  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NO}_2, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$ . Во всех случаях были получены соединения общей формулы:



Была доказана комплексная структура продуктов реакции, но выделить аддукты в кристаллическом состоянии не удалось. При взаимодействии бензидина с упомянутой солью был выделен кристаллический продукт формулы:  $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^+ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \text{Cl}^-)_2 \cdot (\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$ .

Вопрос о строении комплексов остался открытым. Вомпе считает, однако, что характер связи и состояние цветности могут быть объяснены явлением межмолекулярного взаимодействия в духе представлений Измаильского<sup>74, 75</sup>. Позже<sup>76</sup> были изучены оптические свойства комплексов: 2-*p*-диметиламиностирилхинолин + этил-2-стирилхинолинийиодид и др. и высказано предположение о существовании здесь особого вида  $\pi$ -электронной связи *экзо-связи*, отличающейся от обычной  $\pi$ -связи отсутствием сопутствующей  $\sigma$ -связи.

Кренке и Фогт<sup>61</sup> показали, что ониевые соли хинолиния образуют аддукты с метил- или метиленкетонами. Из трех возможных структур аддукта:



более вероятна последняя. При окислении аддуктов действием  $\text{AgNO}_3$ , бензохинона или *p*-нитрозодиметиланилина образуются 4-ацетонилиден- или, соответственно, 4-бензаль-1,4-дигидрохинолины. В случае применения в качестве окислителя  $\text{KMnO}_4$  образуются 2-ацетонилиден- или 2-бензаль-1,2-дигидрохинолины<sup>77</sup>. Действие брома на аддукты в мягких условиях приводит к образованию 3-бромзамещенных хинолиневых солей.

## 2. Реакции замещения

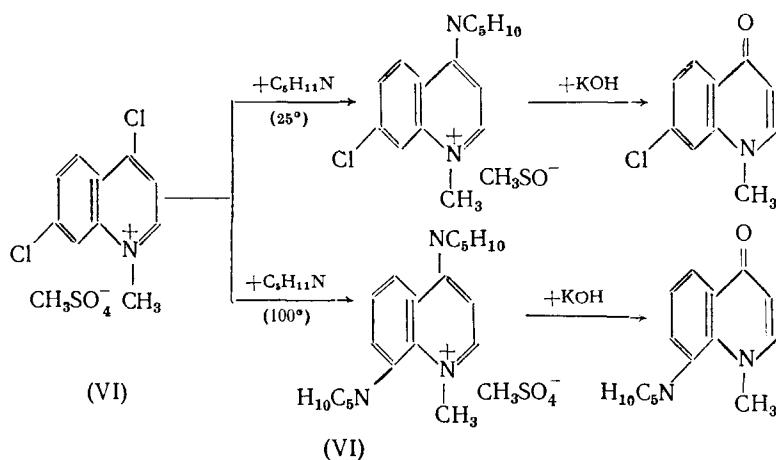
Реакции непосредственного нитрования, сульфирования и галогенирования четвертичных солей хинолиния почти совсем не изучены. Это объясняется тем, что необходимые группы ( $\text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}$ , галоид и пр.) вводятся или в третичное основание (хинолин) перед превращением его в четвертичную соль, или еще раньше — в ядро ароматического амина (или соединения, которое затем превращается в амин) до превращения его в хинолин. В первом случае замещающая группа может входить как в пиридиновое, так и в бензольное кольцо хинолинового ядра, во втором случае — только в бензольное кольцо.

Имеется, однако, указание, что нитрование нитрата N-этилхинолиния приводит к 5-нитропроизводному<sup>78</sup>.

Атомы галоидов в четвертичных солях хинолиния, стоящие во 2 и 4 положениях, обладают повышенной подвижностью и легко обмениваются на другие атомы и группы атомов. При этом могут образоваться цианиновые красители — ценные сенсибилизаторы фотоэмulsionий, или промежуточные продукты, из которых можно получить цианиновые красители. Поэтому этот тип реакции более изучен.

Атом иода в положении 2 солей хинолиния легко замещается в присутствии триэтиламина на различные тиоэфирные группы<sup>79</sup>.

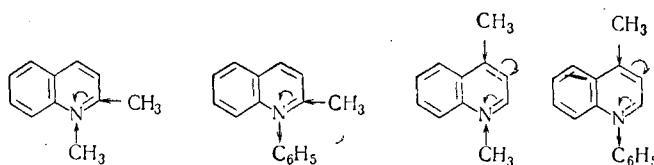
4-Галоидхинолиниевые соединения использовались для определения строения изоцианинов<sup>80</sup>, а 2-иод- и 2-алкилмеркаптохинолиниевые соли широко применяются для синтеза псевдоизоцианинов. Гидролиз 1-метил-4,7-дихлорхинолинийметосульфата водной щелочью приводит к смеси 4,7-дихлор-1-метил-2-хинолона и 7-хлор-1-метил-4-хинолона<sup>81</sup>. Эта же соль в виде иодида не образует хинолонов при окислении<sup>82</sup>. Реакция с жирными и ароматическими аминами и их хлоргидратами<sup>81</sup> приводит к замещению 4-хлора на амино-группу уже при комнатной температуре, а при повышенной температуре происходит замещение хлора и в положении 7.



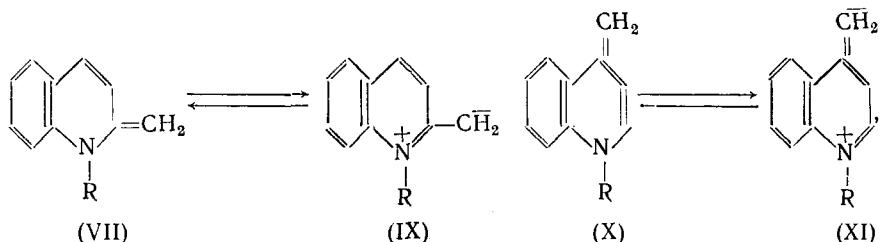
При взаимодействии (VI) с дихлоргидратом 4-амино-2-диэтиламино-метилфенола получена четвертичная соль «амодиахина» (VII), известного антималярийного препарата.

4-Алкооксизамещенные четвертичные соли хинолина при кипячении со спиртом в присутствии триэтиламина могут обменивать радикал алкоокси-группы на радикал спирта<sup>83</sup>.

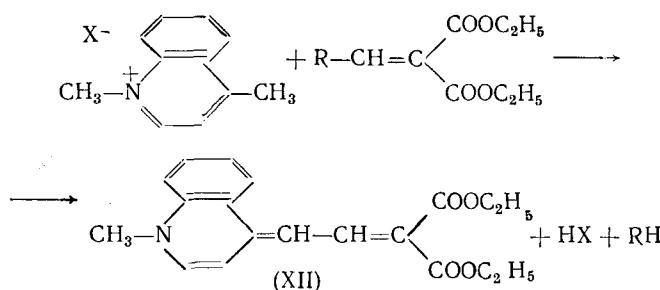
*Реакции замещения у метильных групп в положениях 2 и 4.* Водородные атомы метильных групп в 2- и 4-положениях солей хинолиния обладают повышенной подвижностью, они способны замещаться на различные группы; при более длинных алкильных цепях подвижностью обладают водородные атомы при *α*-углеродных атомах. Замена электронодонорной группы, например метила, стоящей у гетероатома азота, электроноакцепторной (например фенильным радикалом) увеличивает подвижность водородных атомов, а следовательно, и активность этих соединений.



Под действием оснований соли хинальдиния и лепидиния отщепляют атом водорода и образуют так называемые метиленовые основания (VII) и (X):



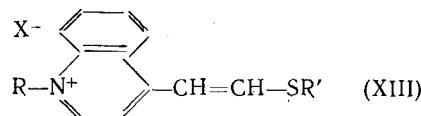
которые удалось выделить при низких температурах<sup>84</sup>. Соединения VIII и X могут быть представлены в виде биполярных ионов (IX) и (XI) и бетаинов, являющихся типичными нуклеофильными реагентами. В связи с этим Хархаров<sup>85</sup> предложил расширенную формулировку правила А. Е. Порай-Кошица<sup>86</sup>, характеризующую активность метильной группы. Соли хинальдиния и лепидиния реагируют с алкилиденмалоновыми эфирами, образуя соответствующие 4-метилен-1,4-дигидрохинолиновые производные (XII)<sup>87, 88</sup>,



где R=OH, OAlk, HNAr.

Эти же соли в виде толуолсульфонатов взаимодействуют с ацеталем  $\beta$ -этилтиоакролеина с образованием 1-метил-4-(2- $\omega$ -этилтиобутадиенилхинолиния<sup>89</sup>. Кетометиленовые соединения, содержащие тиоэфирную группировку, вступают в реакцию с лепидиниевыми и с хинальдиниевыми солями, образуя соединения, применяемые в качестве промежуточных продуктов цианиновых красителей<sup>90</sup>.

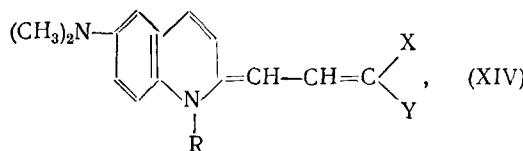
При взаимодействии четвертичных солей лепидиния с эфиром тритиоортомуравыиной кислоты образуются соединения типа (VIII)<sup>91</sup>.



Впоследствии было показано, что тритиоацетали, взаимодействуя с четвертичными солями, образуют промежуточные продукты и симметрич-

ные триметинцианины<sup>92, 93</sup>. При галоидировании солей хинальдиния и лепидиния все три водородных атома в активной метильной группе замещаются на галоид<sup>94, 95</sup>.

По активной метильной группе N-метилхинальдинийиодида присоединяются нитроолефины<sup>96, 97</sup>. Восстановление образующихся при этом продуктов конденсации приводит к соответствующим аминам, а омыление соляной кислотой — к карбоновым кислотам. Четвертичные соли конденсируются с моно-, ди- и трибромуксусным альдегидом, хлоралем, а также с соединениями, содержащими активную метиленовую группу. Так, соли 1-алкил-6-диметиламинохинальдиния образуют с непредельными эфирами и кетонами соединения (XIV)<sup>98, 99</sup>.

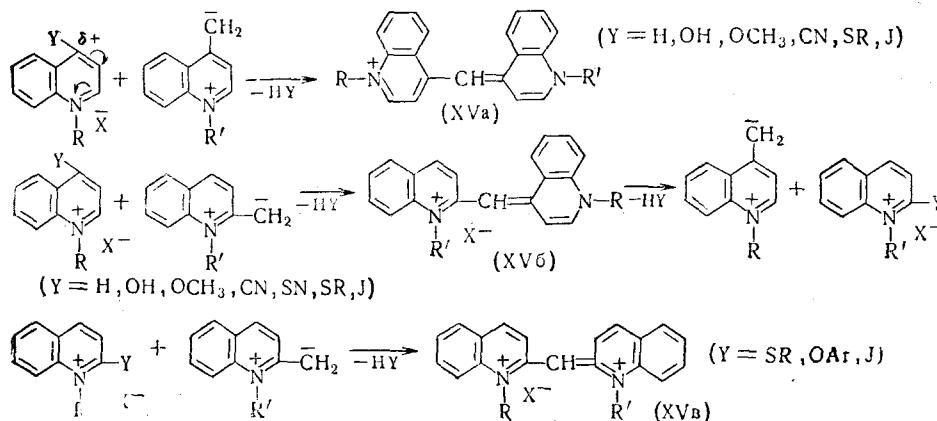


где  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{X}=\text{OCH}_3$ ,  $\text{Y}=\text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{X}=\text{COCH}_3$ ,  $\text{Y}=\text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{X}=\text{COCH}_3$ ,  $\text{Y}=\text{COCH}_3$ .

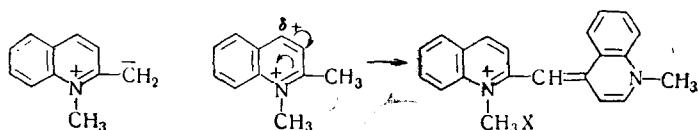
### 3. Реакции с образованием хинолиниевых красителей

**Хиноцианиновые красители.** Из всех превращений четвертичных солей хинолиния, приводящие к образованию цианиновых красителей, изучены лучше всего, вследствие применения последних в качестве сенсибилизаторов фотографической эмульсии. Имеется большое количество обзоров, посвященных химии цианинов всех классов<sup>100–105</sup>.

**а. Монометинцианиновые красители.** Как уже указывалось выше, хинолиниевые соединения, содержащие метильную группу в положении 2 или 4, в присутствии оснований сравнительно легко теряют протон, превращаясь в биполярные ионы (IX), (XI), легко взаимодействующие с хинолиниевыми соединениями в положении 2 и 4. Незамещенные хинолиниевые соли присоединяют нуклеофильные реагенты (IX) и (XI) всегда в положение 4. При наличии в положении 2 хинолиниевого ядра групп  $-\text{J}$ ,  $-\text{OAr}$ ,  $-\text{SR}$ ,  $-\text{CN}$  присоединение происходит по этому месту. Если эти группы расположены в положении 4, реакция протекает легче, нежели с незамещенными соединениями. Реакции могут быть представлены следующими уравнениями:



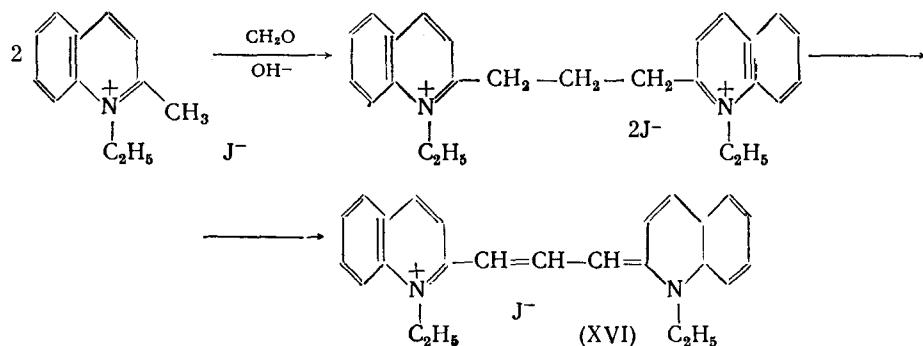
Хинальдиниевые соединения реагируют следующим образом<sup>4, 106, 107</sup>:



Первый краситель типа (XVa) был получен Вильямсом<sup>108</sup> и назван вследствие синего цвета цианином. Красители типа (XVb), названные изоцианинами, открыты одновременно Шпальтегольцем<sup>109</sup> и Гугеверфом с Ван-Дорпом<sup>4, 106</sup>. Псевдоцианины (XVb) впервые были синтезированы Кауфманом и Вондервалем<sup>107</sup>, их строение доказано Шайбе и Роснером<sup>110</sup>. Все эти соединения ввиду наличия одной метиновой группы называются монометинцианинами. Получаются они нагреванием спиртовых растворов реагирующих веществ в присутствии таких оснований, как KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa, диэтиламин, триэтиламин и пиперидин. Этот метод может быть применен и для получения несимметричных хиноцианинов, в которых второе гетероциклическое ядро не является хинолиновым. Так, был синтезирован ряд тиахиномонометинцианинов взаимодействием солей N-метилтиобензтиазолия с солями хинальдиния и лепидиния в присутствии ацетата натрия<sup>111</sup>. Были получены монометинхиноцианины, содержащие бентиазольный<sup>112</sup>, диазольный, пиридиновый<sup>113</sup> и другие циклы<sup>114-139</sup>.

б. Триметинхиноцианины (карбоцианины). Хинальдиниевые красители, содержащие два хинолиновых ядра, связанные в положении 2 или 4 мостиком из трех метиновых групп, получили название триметинциановых или карбоцианиновых красителей. Впервые краситель этого типа (XVI) был синтезирован конденсацией N-этилхинальдинийиода с формальдегидом в щелочной среде<sup>140</sup>.

Реакцию образования красителя (XVI), который был назван пинацианолом или сенситолом красным, можно представить уравнением:

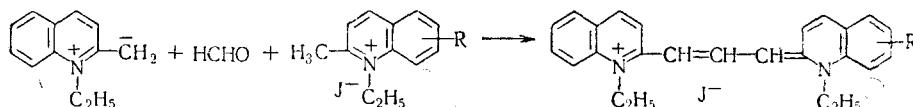


Среди других методов получения карбоцианинов практическое применение приобрел метод Гамера<sup>141</sup>. Красители из лепидиниевых солей, где связь осуществляется в положении 4, получили название криптоцианинов<sup>142</sup>. Триметинцианиновый краситель, содержащий одно хинальдиниевое и одно лепидиниевое ядро, можно получить из соответствующих солей и диортоформилметиламинодифенилсульфида в лиридине<sup>143</sup>. При взаимодействии 2- или 4-метилхинальдиниевых солей с хлороформом и Na<sub>2</sub>S можно получить дицианин, пинацианол и криптоцианин<sup>144-146</sup>. Предложено получать триметинцианины конденсацией четвертичных

солей с тиоформанилидом, тиоформамидом или формамидоксимом<sup>147</sup>. Конденсирующими средствами могут служить органические основания (триэтиламин или пиридин), этилат натрия, уксусный ангидрид, гидрокиси или карбонаты щелочных металлов<sup>148</sup>. При получении триметинцианинов из солей хинальдиния и ортоформиата Дзенно<sup>149, 150</sup> применил в качестве конденсирующих средств 2-аминотиазол, форманилид, дифенилметан и бензилнитрил, а также 2-амино-4-метилтиазол, ацетамид, ацетанилид и др. Наилучшие результаты получены с ацетамидом и ацетанилидом<sup>150</sup>. Брукер и Хесельтайн<sup>151</sup> синтезировали ряд триметинхиноцианинов с карбамидметильными группами у атома азота, пригодных для сенсибилизации галоидсеребряных эмульсий.

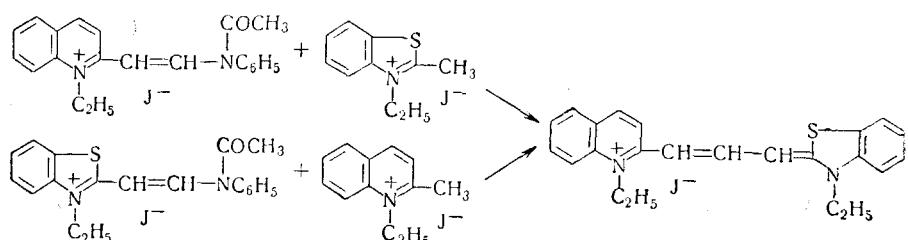
Альперович и Ушенко<sup>152</sup> синтезировали ряд симметричных хиноцианинов с непредельным заместителем в положениях 5 и 6.

Были получены карбоцианины симметричного строения, являющиеся производными лепидиния с окси-группами в 6 и 7 положениях<sup>153</sup>. При взаимодействии оксихинальдиниевых солей с дифенилформамидином в присутствии ангидридов карбоновых кислот образуются промежуточные продукты для получения несимметричных красителей, при этом гидроксильные группы ацилируются<sup>154</sup>. Такахаси и Сатакэ<sup>155</sup> синтезировали хинокарбоцианины с диметиламино-группами, а также другие аналогичные красители<sup>156, 157</sup>. Пайлер и Кун<sup>158</sup> получили триметинцианины из 1-этил-7-ацетамино-2,4-диметилхинальдинийиода и ортоэфиров монокарбоновых кислот, при этом можно было ожидать образования смеси 2,2'; 2,4' и 4,4'-триметинцианиновых красителей. Хроматографически установлено, что в основном получаются 2,2'-производные с примесью двух красителей с поглощением в области более длинных волн (2,4'- и 4,4'-). Несимметричные хинокарбоцианины были впервые синтезированы Миллсом и Рапером<sup>159</sup>.

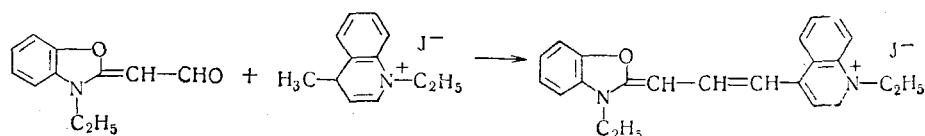


где R = 6-CH<sub>3</sub>; 5,6-бензо-.

Наиболее широкое применение для синтеза несимметричных карбоцианинов получил метод Пиготта и Родда<sup>160</sup>, заключающийся в нагревании аминовинилпроизводных четвертичных солей с другими гетероциклическими N-содержащими четвертичными солями, содержащими активную метильную группу.

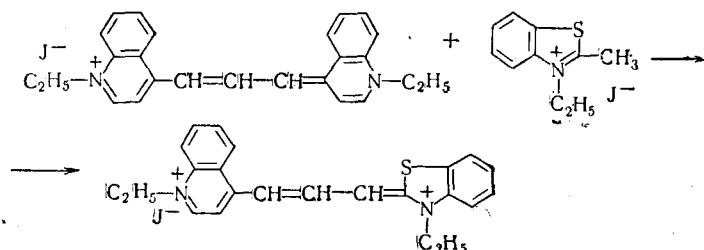


Несколько позже<sup>161</sup> был предложен метод получения несимметричных карбоцианинов взаимодействием солей лепидиния и хинальдиния с формилметиленовыми соединениями.

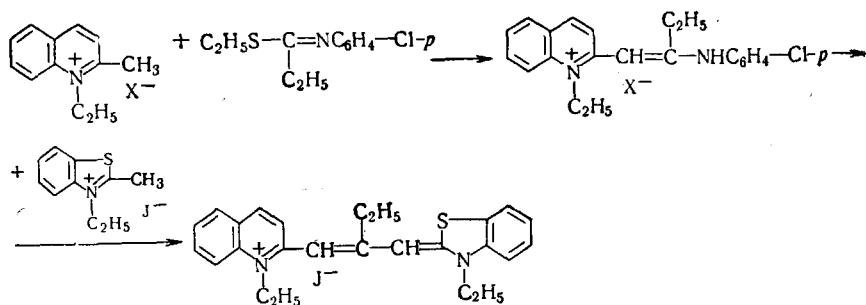


Следует также указать на работы Киприанова и Стеценко<sup>162, 163</sup> по синтезу карбоцианинов с хиноновым ядром, а также на работы других авторов по получению хинобензимидазолкарбоцианинов<sup>164</sup> и хинотиадиазолкарбоцианинов<sup>165, 166</sup>.

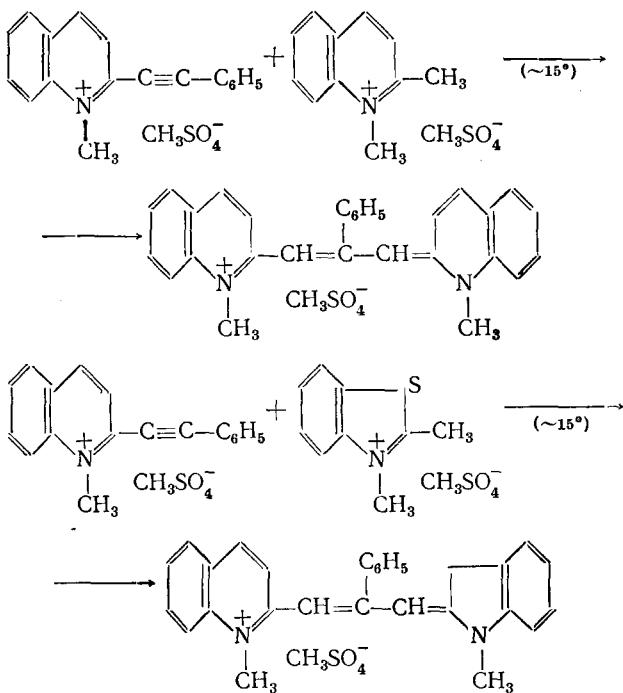
Новый синтез несимметричных карбоцианинов, предложенный Огата и Ногути<sup>167</sup>, может быть проиллюстрирован следующей схемой:



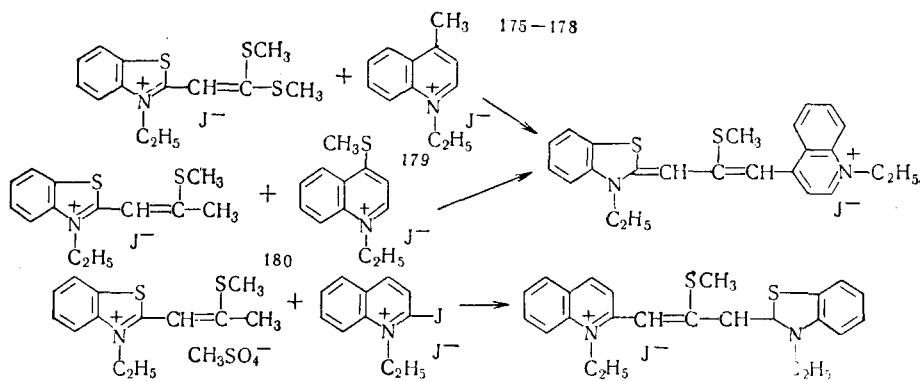
Карбоцианины симметричного строения с алкильной группой у триметиновой цепочки можно получить применением вместо ортомуравьиного эфира его высших гомологов, например ортоуксусного, ортопропионового и т. д. Синтез симметричных, а также несимметричных триметинцианинов с алкильным радикалом в мезо-положении можно осуществить также исходя из ацилметиленовых соединений<sup>168, 169</sup>. Аналогично были получены и другие несимметричные хинокарбоцианины, производные бензтиа- и бензселеназолов с заместителями в мезо-положении<sup>170</sup>. Навиаский и Спир<sup>171</sup> разработали другой метод синтеза аналогичных красителей, который можно представить следующей схемой:



Четвертичные соли хинальдиния и лепидиния при взаимодействии с метилдитиоацетатом в качестве побочных продуктов образуют симметричные 10-метилзамещенные триметинцианины. Был также найден способ одновременного получения мезоалкилзамещенных карбоцианинов и тиокетонов<sup>172</sup>. Киприанов и Дядюша<sup>173</sup> предложили интересный метод получения мезо-фенилзамещенных хинокарбоцианиновых красителей симметричного и несимметричного строения:



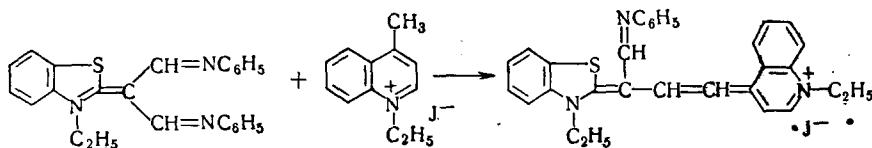
Шульц<sup>174</sup> синтезировал 1,1'-диэтил-6,6'-диметилхинолинмезосульф-этилтриметинцианиодид путем конденсации диэтилового эфира этил-иминодитиокарбоновой кислоты с 1-этил-2,6-диметилхинолинийодидом. Другие методы синтеза мезосульфалкильных карбоцианинов можно представить следующими схемами:



При кипячении этих красителей с аммиаком, первичными или вторичными аминами происходит обмен  $-\text{SCH}_3$  на амино-группу. Аналогичным образом подвергаются обмену на амино-группу группы  $-\text{OR}$  и  $-\text{SeR}$ , стоящие в полиметиновой цепочке<sup>177</sup>.

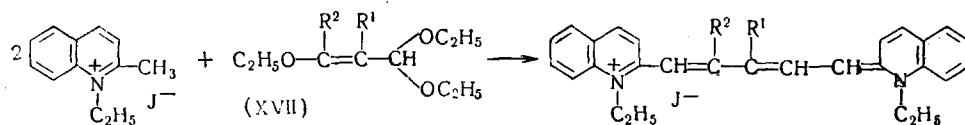
Синтезированные красители пригодны для сенсибилизации фото-эмульсий, в качестве фильтровых красителей и т. п. Они отличаются от красителей с SR-группой в полиметиновой цепи сдвигом максимума поглощения в коротковолновую часть спектра и устойчивостью к водным щелочам. Гамер и другие<sup>181</sup> синтезировали триметинцианиновые краси-

тели с анилинометильной группой в мезо-положении, могущие служить в качестве промежуточных продуктов для получения трехъядерных красителей. Метод может быть представлен следующей схемой:

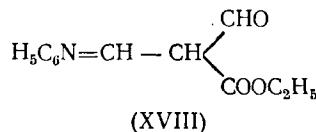


N-Этилхинальдинийиодид, взаимодействуя с  $C_6H_5NHCCl_3$ , образует мезозамещенный триметинцианин с анилино-группой в 10-положении<sup>182</sup>. Были разработаны методы получения карбоцианинов с CN-группой в полиметиновой цепи<sup>183, 184</sup>.

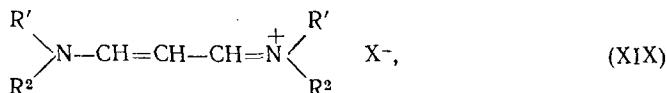
в. *Пентаметинхиноцианины (дикарбоцианины)*. Пентаметиновые красители являются винилогами триметинов и применяются в качестве сенсибилизаторов фотоэмulsionий в инфракрасной области. Они впервые были синтезированы Кенигом<sup>185</sup> конденсацией четвертичных солей с высшим винилогом ортомуравинного эфира — ацеталем  $\beta$ -этоксиакролеина (XVII). Ацеталь может иметь заместителя в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положениях. В этом случае образуются пентаметинцианиновые красители с заместителями в цепи<sup>186</sup>:



Кендалл и Эдуардс<sup>187</sup> заменили (XVII) его сернистым аналогом  $C_2H_5SCH=CHCH(SC_2H_5)_2$ . Соединение (XVIII), реагируя с четвертичной солью хинальдиния, образует дикарбоцианины с карбоэтокси-группой в метиленовой цепочке<sup>188</sup>.



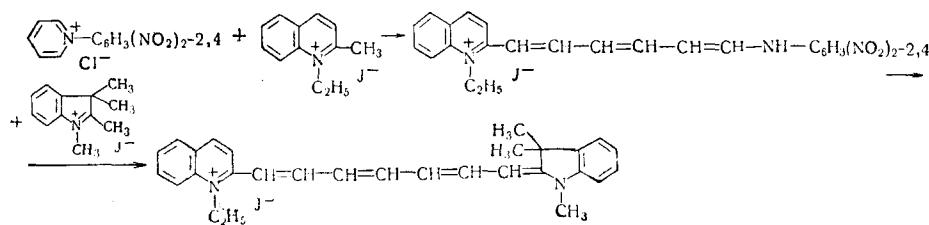
$\beta$ -Формил- $\beta$ -хлор- $\alpha$ -феноксиакриловая кислота при взаимодействии с 1-этилхинальдинийиодидом в этаноле в присутствии триэтиламина образует краситель с выделением  $CO_2$ <sup>189</sup>. Применяя анил  $\beta$ -анилиноакролеина, можно получить как симметричные, так и несимметричные пентаметинхиноцианины<sup>190-192</sup>. Анил можно заменить его производным



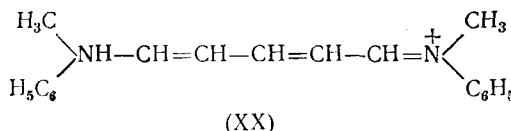
в этом случае реакцию ведут в спиртовом растворе в присутствии пиридина или пиперидина<sup>193</sup>. Для получения несимметричных дикарбоцианинов можно применять (XIX) также в уксусной кислоте<sup>194</sup> или солянокислый анил  $\beta$ -анилиноакролеина в растворе пиридина<sup>195</sup>. По последнему методу можно получить дикарбоцианины с алкильной группой в полиметиновой цепи<sup>196</sup>. Четвертичные соли хинальдиния и лепи-

дения образуют также дикарбоцианины при взаимодействии с 1,1,3,3-тетрааллоксипропаном или 1,1,3,3-тетраацилоксипропаном в среде пиридина<sup>197</sup> с довольно большими выходами. Известны способы получения дикарбоцианинов с CN-группой в мезо-положении<sup>183, 184</sup>.

г. Гептаметинцианиновые красители (*трикарбоцианины*) хинолинового ряда могут получаться при конденсации хинальдиниевых и лепидиниевых солей с соединениями, содержащими пять метиновых групп, имеющих на концах цепочки группы, способные легко отщепляться; или с соединениями, способными расщепляться в процессе конденсации с образованием пентаметиновой группировки. Валь<sup>198</sup> применил в этой конденсации пиридиновые соли, способные расщепляться с образованием производных глутаконового альдегида. При этом возможно образование как симметричных, так и несимметричных красителей, так как реакция идет в две стадии:

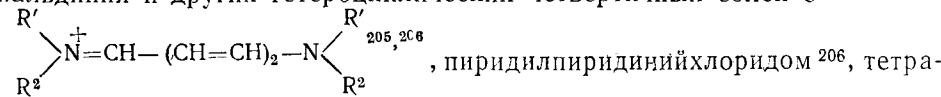


Лучшие результаты дает применение вместо солей пиридиния продуктов их расщепления в присутствии аминов, например (XX).<sup>191</sup>



Конденсацию ведут в спиртовом растворе в присутствии неорганических<sup>199</sup> или органических<sup>200</sup> оснований. Было предложено получать 4,4'-трикарбоцианины (ксеноцианины) конденсацией 2 молей четвертичной соли лепидиния с 1 молем галоидводородной соли глутаконового альдегида в присутствии органического основания, более сильного, чем пиридин<sup>201</sup>. Дианиlid может иметь и заместители в полиметиновой цепи<sup>202</sup>. Были получены аналогичные красители, а также их 2,2'-аналоги из солей лепидиния (и хинальдиния) и бензоксазоллидинийхлорида<sup>203</sup>. Последний расщепляется в процессе реакции, давая полиметиновую цепочку. Трикарбоцианины могут образоваться также при действии хинальдиниевых и лепидиниевых солей на продукт реакции 1-этил-2-иодхинолинийиодида с пиридином N-(иодэтилат-2-хинолин-) пиридинийиодида<sup>204</sup>.

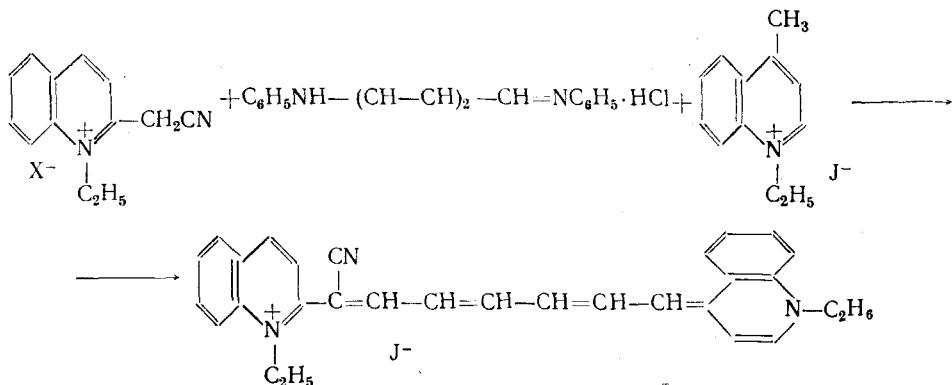
Несимметричные гептаметицианины можно получать аналогично пентаметицианинам, конденсируя в две стадии четвертичные соли хи-нальдиина и других гетероциклических четвертичных солей с



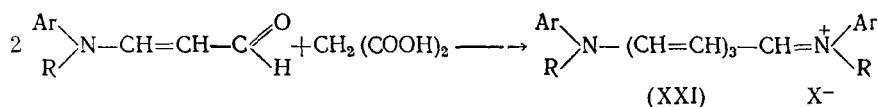
ацеталем глутаконового альдегида<sup>208</sup> или его солью<sup>209</sup>. Аналогичные красители можно получить также конденсацией гетероциклического

пентаметинальдегида с гетероциклической четвертичной солью, имеющей метильную группу<sup>210</sup>.

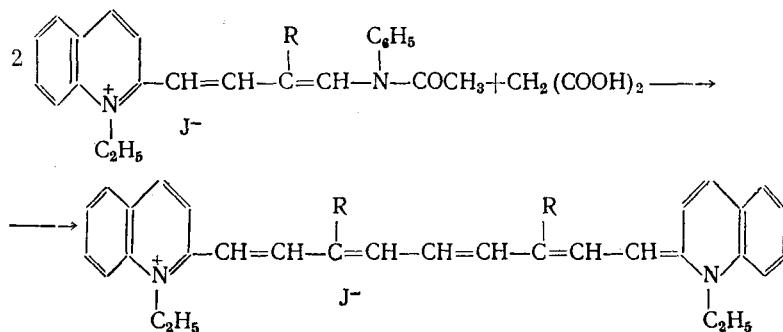
Кендалл и Дойль<sup>183, 184</sup> синтезировали трикарбохиноцианины с CN-группой в полиметиновой цепи:



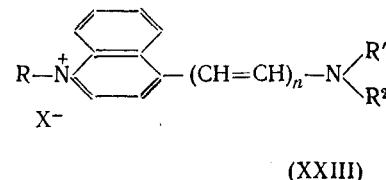
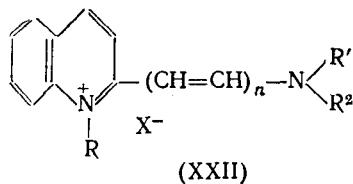
Были получены также тетра- и пентакарбохиноцианины с максимумами сенсибилизации соответственно при 940 и 1120  $\text{m}\mu$ . В качестве мостика для образования были использованы соединения типа (XXI)<sup>212-214</sup>



Огата<sup>215</sup> разработал метод синтеза nonаметинхиноцианинов

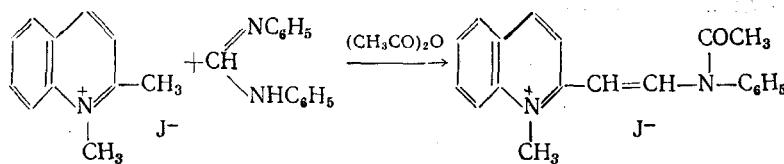


д. *Гемихиноцианины*. Гемихиноцианиновые красители имеют структуру (XXII), (XXIII)



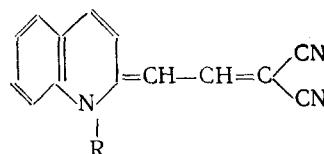
Частным случаем этих красителей являются аминовинильные производные ( $n = 1$ ), применяющиеся в качестве промежуточных продуктов при по-

лучении карбоцианинов несимметричного строения. Они впервые были синтезированы нагреванием четвертичной соли хинальдиния с дифенилформамидином в уксусном ангидриде<sup>216,217</sup>.



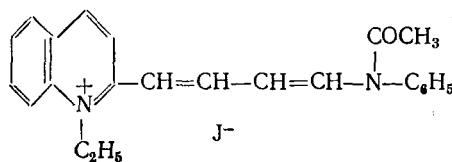
Такахаси с сотрудниками<sup>218-221</sup> получили ряд аминовинильных производных сплавлением четвертичных солей хинальдиния с формамидином. Полученные соединения использовались в качестве фармацевтических красителей. При нагревании четвертичных солей хинальдиния и лепидиния с диарилформамидином в присутствии ортомуравынского эфира в спиртовой среде аминовинильные соединения получаются с более высокими выходами<sup>222, 223</sup>. Аналогичные аминовинильные производные можно получить нагреванием четвертичных солей, ортомуравынского эфира и первичного или вторичного амина<sup>224-227</sup>. Имеются данные по получению и изучению ряда аминовинильных производных хинолиния<sup>228-230</sup>. Аналогичные исследования проводили и японские химики с целью нахождения оптимальных условий синтеза этих соединений и изучения их фармакологических свойств<sup>156, 231-233</sup>.

При конденсации фенилгидразина или N-этилфенилгидразина с этилортотоформиатом и хинолиниевыми солями образуются фенилгидразиновинильные производные. Пилюгиным с сотрудниками<sup>234</sup> были синтезированы анилиновинильные производные N-арилхинолиниевых солей взаимодействием дифенилформамидина с N-фенилхинальдинийперхлоратом и N-фенил-5,6-бензохинальдинийодидом. Ацетанилидовинильные производные реагируют с динитрилом малоновой кислоты в присутствии органического основания, образуя соединение (XXIV), применяющееся в качестве суперсенсибилизатора галоидсеребряной эмульсии<sup>235</sup>.



(XXIV)

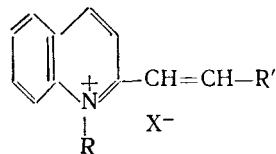
Ариламино- и ацилариламиновинильные производные гидролизуются в водно-спиртовом растворе до формметиленовых соединений<sup>236-238</sup>. Применяя вместо дифенилформамидина его винильные гомологи (например C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH-CH=CH-CH=N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), можно получить соединения с более длинной цепочкой в 2- или 4-положении хинолиниевого ядра<sup>190-192</sup>.



Для получения гексаметиновой цепочки четвертичные соли конденсируют с промежуточным продуктом, полученным при конденсации соли с N-динитрофенилпиридинийхлоридом<sup>198</sup>.

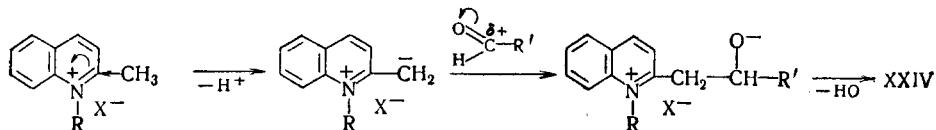
е. *Стирилхинолины*. Хиностириловые красители можно считать производными стирола, от которого они и получили свое название.

Хиностирилы с четвертичным атомом азота (XXIV) принадлежат к цианиновым красителям.



(XXIV)

Впервые они были синтезированы Кауфманом и Валетте<sup>239</sup> взаимодействием солей хинолиния, содержащих активную метильную группу, с ароматическими альдегидами в спиртовом растворе в присутствии пиперидина. Реакция образования стирильных красителей протекает также в среде пиридина или уксусного ангидрида. Миллс с сотрудниками<sup>159</sup> изучили механизм этой реакции. Исходя из электронных представлений, механизм образования можно представить следующим уравнением:

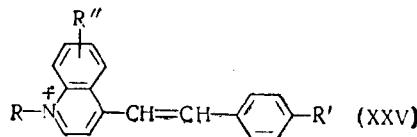


Ввиду того, что хиностирилы нашли практическое применение в качестве сенсибилизаторов, суперсенсибилизаторов и десенсибилизаторов фотоэмulsionий, а также являются физиологически активными веществами, исследованиям в области синтеза этих красителей было удалено большое внимание. В 1934 г. Атабекова, Горбачева и Левкоев<sup>240</sup> синтезировали стирил, обладавший десенсибилизирующим действием 2-(*m*-нитrostирил-6-этоксихинолин-2-метилсульфат) пинакриптол желтый. Михайлов и Прянишников<sup>241</sup> предложили получать аналогичные соединения конденсацией четвертичных солей хинальдиния различной структуры с 3-нитробензальдегидом или 3-нитро-4-диметиламинонензальдегидом в присутствии спиртов, содержащих более двух атомов углерода. Имеется и аналогичный американский патент<sup>242</sup>. Морен<sup>243</sup> показал, что N-метил- и N-этил-4-оксихинальдинийиодид образует стирилы при взаимодействии с *p*-диметиламинонензальдегидом, коричным альдегидом, ванилином, анисовым альдегидом в присутствии пиперидина с бензальдегидом реакция не идет. Мейер и другие<sup>244</sup> провели аналогичную конденсацию 6- и 8-метил-4-оксихинальдиниев, а также их 4-алкокси и 4-хлорпроизводных с салициловым, коричным, анисовым альдегидами, а также с пиперонилем, ванилином и диметиламинонензальдегидом без растворителя в присутствии следов пиперидина или диэтиламина. 3-Диалкиламинозамещенные стирилхинолиниевые соли были получены конденсацией 3-диалкиламинонензальдегидов с четвертичными солями хинальдиния в пиперидине<sup>245</sup>.

Было найдено<sup>246</sup>, что при конденсации 4-феноксихинальдиний-1-метилиодида и пиперонали в присутствии триэтиламина образуется 4-фенокси-2-(3,4-метилендиоксистирил)-хинолиний-1-метилиодид. В случае применения вторичного амина в качестве катализатора (например пиперидина) происходит замена фенокси-группы на амино-группу. С целью изучения фармакологических свойств были синтезированы

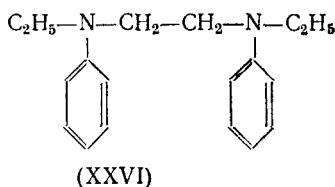
производные 2-амино-4-стирилхинолиния<sup>247</sup>. Станек и Зверина<sup>248</sup> показали, что из 1-метилхинальдинийиодида и бензальдегида в присутствии пиперидина или морфолина образуется 1-метилстирилхинолинийиодид. Доджа и Синха<sup>249, 250</sup> синтезировали стирилы конденсацией *p*-диметил- и *p*-диэтиламинобензальдегидов с 6-амино-, 6-формамило-, 6-ацетамило-, 6-хлор-, 6-бром- и 6-иодхинальдиний-1-этилиодидами. 6-Формамило- и 6-ацетамидиостирилхинальдиний-1-этилиодиды оказались очень хорошиими сенсибилизаторами. Были синтезированы<sup>251</sup> *цик*- и *транс*-изомеры 2-стирилхинолиниевых соединений, причем последние получались конденсацией солей хинальдиния с ароматическими альдегидами в присутствии пиперидина. При взаимодействии хинальдинов с альдегидами в уксусном ангидриде получены *цик*-2-стирилхинолины, которые затем были превращены в четвертичные соли. Ито и Мацумура<sup>252</sup> получили с высоким выходом иодид *транс*-1(1-этилхинолин-2)-2-(8"-оксихинолин-5")-этилена при нагревании смеси эквимолярных количеств 5-формил-8-оксихинолина и 1-этилхинальдинийиодида в уксусном ангидриде или в изопропиловом спирте в присутствии пиперидина.

При нагревании хинальдина с 5-формил-8-оксихинолина в уксусном ангидриде получается 1-(8-оксихинолин)-2-(хинолил-2)-этилен, который при взаимодействии со спиртовым раствором иодистого этила образует *цик*-изомер, не превращающийся в *транс*-изомер при кипячении с уксусным ангидридом. Аналогично были синтезированы *цик*- и *транс*-изомеры 1-этил-2-3-метокси-4-оксистирилхинолиния взаимодействием ванилина с 1-этилхинальдинийиодидом и хинальдином. Конденсацией 1-метилхинальдинийиодида с вератровым альдегидом в присутствии морфолина получен 1-метил-(3,4-диметоксибензилиден)-хинальдинийиодид, который при гидрировании в присутствии платины превращался в *d*, *l*-куспареин<sup>253</sup>. Бэнер с сотрудниками<sup>254</sup> синтезировали ряд 4-(*p*-диметиламиностирил)хинолиний-1-алкилиодидов (XXV) с целью изучения их противоопухолевой активности.

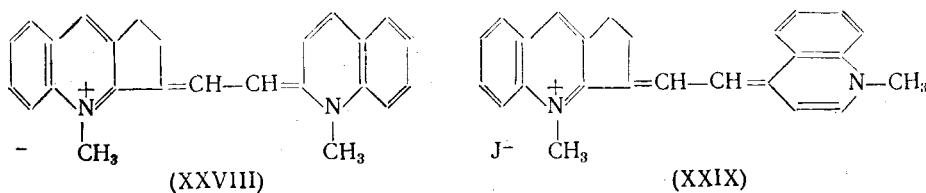


где  $R' = (CH_3)_2N, CH_3CONH, NO_2, F$ ;  $R'' = H, 6-J, 3-CH_3, 8-CH_3, 8-C_6H_5$ .

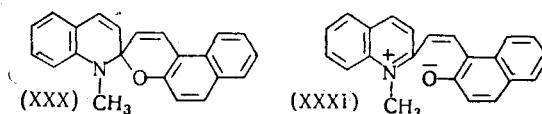
Стирилхинолиниевые соединения, содержащие две и больше стирильных групп, были получены конденсацией соединений типа (XXVI) с 2- или 4-метилсодержащими хинолиниевыми солями<sup>255</sup> или замещенныхmonoарилальдегидов с алкил-бис-(хинолиниевой)-солью типа (XXVII)<sup>256</sup>



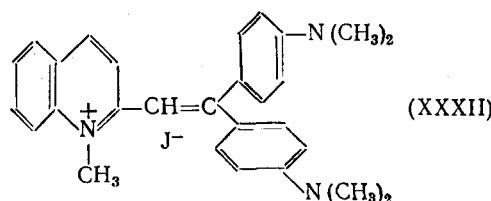
Лал и Петров<sup>257</sup> провели конденсацию 2,3-дигидрохининденэтилиодида с 2- и 4-(2-анилиновинил)-1-метилхинолинийиодидом. При этом были получены аналоги хиностирилов (XXVIII) и (XXIX)



Взаимодействием N-метилхинальдинийметосульфата с 2-окси-1-нафтальдегидом в присутствии пиперидина был синтезирован 1-метил- $\alpha$ -(2-окси-1-нафтилиден)-хинальдинийперхлорат, который под действием аммиака превращался в соединение, имеющее структуру (XXX) или (XXXI).<sup>258</sup>



Филиппс<sup>259</sup> синтезировал аналоги стирилхинолиниев конденсацией цинхонинового альдегида с 2- или 4-метилхинолиниевыми солями. Было показано<sup>260</sup>, что кетон Михлера не реагирует с четвертичными солями хинальдиния в среде уксусного ангидрида, однако при взаимодействии метилметосульфата тиокетона Михлера удалось получить краситель (XXXII) с максимумом поглощения при 538 *мк*.

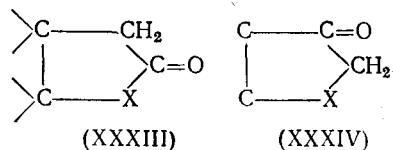


ж. *Нешонные красители. Мерохиноцианины. Циклические соединения* (в том числе гетероциклические), содержащие группировки

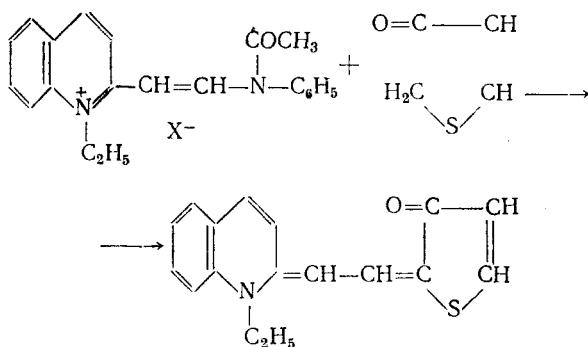
$-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-$ ;  $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{S})-$  обладают подвижными водородными атомами и

поэтому легко взаимодействуют с хинолициевыми соединениями, содержащими активные группы. При этом образуются неионные полиметиновые красители, названные мероцианинами. Они хорошо растворимы в неполярных растворителях и проявляют свойство сольватохромии<sup>261</sup>.

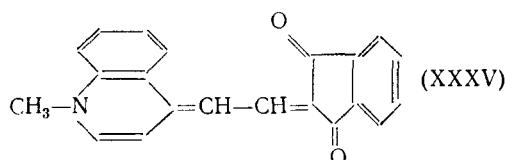
В 1933 г. Кендалл<sup>262</sup> впервые синтезировал ряд мерохиноцианиновых красителей взаимодействием органических соединений общих формул (XXXIII) и (XXXIV)



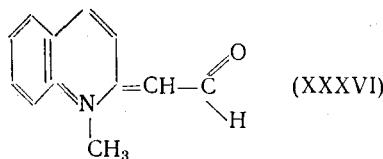
где  $X = C, S$  или  $O$ , с хинолиниевыми солями, содержащими в положении 2 или 4 тиоэфирные, селеноэфирные, аминовинильные, метильные группы или атомы галогенов. Конденсация проводится обычно в присутствии основных катализаторов.



Из ацетанилидометенил-1-3-индандиона и 1-метиллепидинийиодида при нагревании в пиридине получен краситель (XXXV)

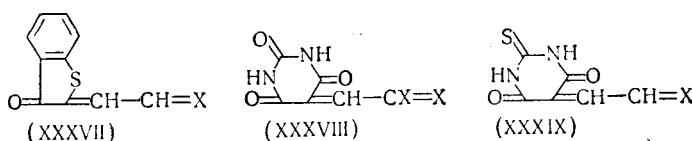


В качестве кетометиленового компонента можно применять также роданин, тиогидантоин и др.<sup>263</sup>. Хинолиниевые соли, содержащие тиоэфирную, CN-группу или галоид в положении 2 или 4, взаимодействуют с кето- или тиокетометиленовыми соединениями с образованием красителей, не содержащих метиновых групп<sup>264-268</sup>.

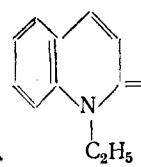
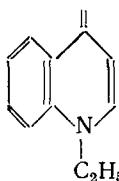


Формилметиленовые основания типа (XXXVI) при взаимодействии с кетометиленовыми циклическими соединениями тоже образуют мероцианины<sup>269</sup>.

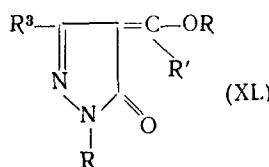
Брукер<sup>270</sup> синтезировал ряд диметироданинов (XXXVII) — (XXXIX) взаимодействием хинолиниевых солей, содержащих в 2 или 4 положениях N-ариламиновинильную группу с 2-(1)-тионафтеном, тиоиндоксиловой кислотой или с барбитуровой кислотой и ее производными:



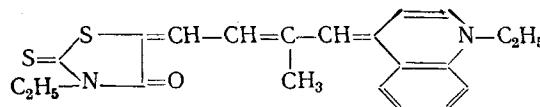
где  $X =$



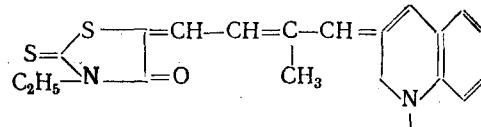
Если в качестве конденсирующих средств применять щелочи, карбонаты или алкоголяты щелочных металлов, то выходы красителей повышаются<sup>271</sup>. Соединение (XL), полученное кипячением производных пиразолона с орто-эфиром монокарбоновой кислоты, взаимодействуя с N-этилхинальдинийиодидом, образует диметинмероцианин с заместителем в метиновой цепочке<sup>272</sup>.



Имеются патентные данные о синтезе тетраметинмерохиноцианинов (XL1) и (XL2) с максимумом сенсибилизации в инфракрасной области<sup>273</sup>.

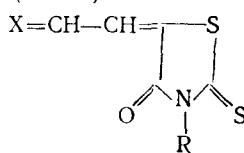


макс. сенсиб. 760  $m\mu$  (XLI)

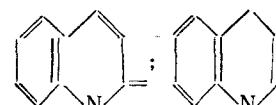


макс. сенсиб. 730  $\mu$  (XLII)

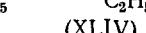
Получение оксазолоновых красителей описано в другом патенте<sup>274</sup>. При реакции продукта взаимодействия дифенилформамидина с 1-этил-7-ацетамид-2,4-диметилхинолинийиодидом с этилрорданином образуется смесь изомеров, соотношение которых зависит от условий конденсации<sup>158</sup>. Сытник и другие<sup>275</sup> синтезировали красители (XLIII) и (XLIV)



EXO. V.



(XLIII)

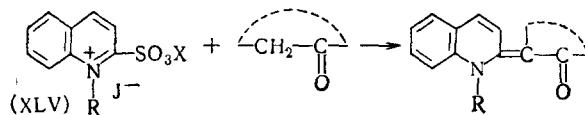


Был также получен ряд ди-, тетра- и гексаметинхиномероцианинов, в которых второе ядро роданиновое<sup>276</sup>. Аналогичные хиномероцианины, производные имидазолин-2-тион-4-она, синтезировал Джейфрис<sup>277</sup>.

Дзенно<sup>278</sup> синтезировал мерохиноцианины взаимодействием 3-фенилоксазолона-5,3-этилроданина, 3-фенилроданина, 1-метил-3-фенилпиразолона и 3-окситионафтенона с дииодметилатом и дииодэтилатом 2,2-(N,N'-дифенилгидразино)-дивинилхинолиния. Было показано также, что при взаимодействии барбитуровой, тиобарбитуровой кислот

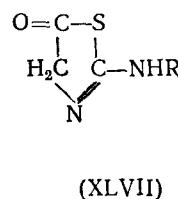
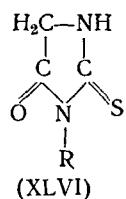
1,2-диарил-3,5-диоксипиразолидинов или других дикетометиленовых соединений гетероциклического ряда с ортомуравынным эфиром и хинальдиниевыми солями образуются мерохиноцианиновые красители<sup>279, 280</sup>. Если в качестве кетометиленового основания взять малоновый эфир, то образуются только симметричные хинокарбоцианины<sup>279</sup>. Замена ортомуравынного эфира уксусным или бензойным ангидридом приводит к метил- или фенилзамещенным в полиметиновой цепи мероцианинам<sup>280</sup>. Мероцианины образуются также, если предварительно сконденсировать ортомуравынnyй эфир с барбитуровой или тиобарбитуровой кислотой и полученный краситель подвергнуть взаимодействию с 1-метил- или 1-этилхинальдиниевыми солями<sup>281</sup>. При нагревании мерокарбоцианинов с хинальдиниевыми солями наблюдается обмен гетероциклических ядер и образование хиномероцианинов<sup>282</sup>.

Соединения типа (XLV) довольно легко реагируют с кетометиленовыми или тиокетометиленовыми циклическими соединениями с образованием мероцианинов<sup>283</sup>.



где  $X = H$  или  $Na$ .

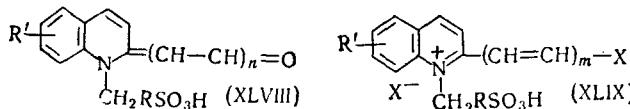
Джеффрис<sup>284</sup> синтезировал мерохиноцианины, исходя из (XLVI) и (XLVII) и хинолиниевых солей:



Известны мерохиноцианины с алcoxси-группой в метиновой цепи<sup>285</sup>.

Были также синтезированы хиномероцианины с ациламино-группой в кетометиленовом кольце<sup>286</sup>. Брукер и Хесельтайн<sup>287</sup> получили мероцианины, содержащие сульфо-группу, конденсацией хинолиниевых солей с активными, легко отщепляющимися группами, с кетометиленовым

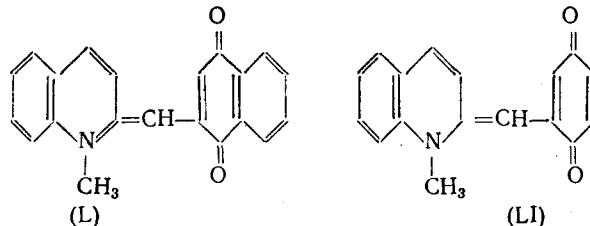
соединением  $H_2C-SO_2-X-C=O$  ( $X$  — атомы, замыкающие пятичленный кетометиленовый цикл). Бах и Брункен<sup>288</sup> синтезировали мероцианины, содержащие сульфо-группу конденсацией хинолиниевых соединений типа (XLVIII), (XLIX)



где  $X =$  алкил, галоид,  $SR''$  и  $OR''$  с кетометиленовыми пяти- или шестичленными гетероцикликами роданина, 2-тиогидантонина; 2-тиооксазидона-4; пиразолона-5; 3-окситиоафтена; барбитуровой или 2-тиобарбитуровой кислоты.

Сытник и другие<sup>289, 290</sup> с целью изучения оптических свойств синтезировали ди- и тетраметинхиномероцианины, содержащие в  $\alpha$ -положении электроположительный заместитель.

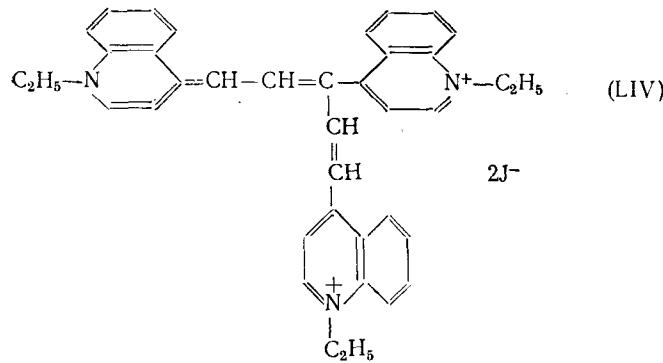
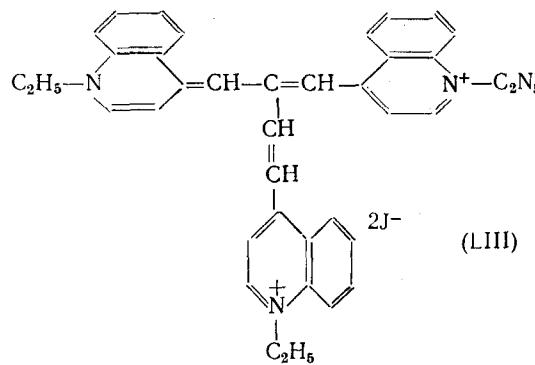
3. *Другие типы неионных красителей.* В 1937 г. Кренке<sup>291</sup> описал реакцию N-метилхинальдинийодида с 2,3-дихлор-1,4-нафтохиноном в щелочной среде. Затем Гейтс<sup>292, 293</sup> при смешении бензольных растворов 1,4-нафтохинона и метиленового основания, полученного из N-метилхинальдинийодида, синтезировал соединение (L)



Киприанов<sup>294</sup> показал, что четвертичные соли хинальдиния в присутствии щелочей реагируют с бензо- и нафтохинонами с образованием красителей типа (L) и (LI). Автор приводит механизм реакции.

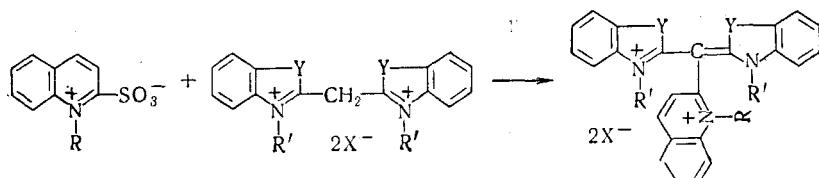
Дзенно<sup>295</sup> показал, что четвертичные соли хинальдиния и лепидиния легко реагируют с аллоксаном, 5,5-дигромбарбитуровой кислотой с образованием красителей. С ацетилизатином,  $\beta$ -анилидом изатина, И,Н'-дифенил-3,5-дикетопиразолидином указанные соли образуют индигоидные красители.

и. *Трехъядерные хиноцианиновые красители.* При синтезе бис-(1-этилхинолин-4)- trimетинцианиниодида из N-этиллепидиния и триэтилортотормиата было замечено образование небольших количеств красителя, названного неоцианином<sup>296</sup>. Строение неоцианина изучали Гамер<sup>297</sup> и Кениг<sup>298</sup>, ими были предложены формулы (LIII) и (LIV)

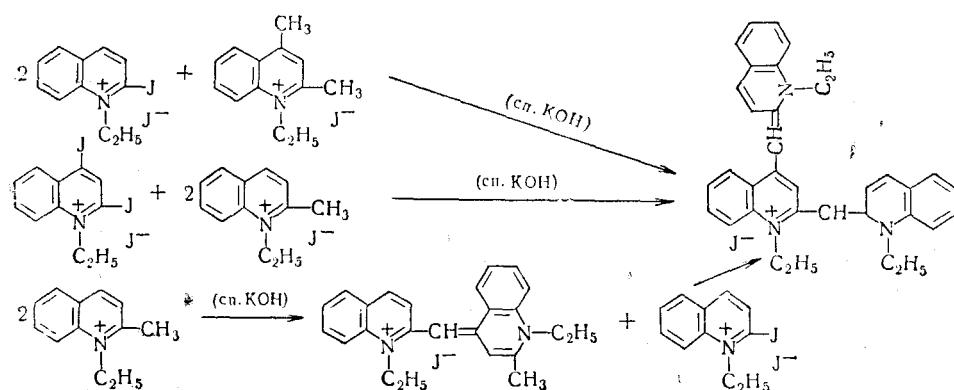


Неоцианин оказался довольно эффективным инфракрасным сенсибилизатором фотоэмulsionи, а также интересным физиологически активным веществом, поэтому были проведены многочисленные исследования по изучению оптимальных условий образования, а также по синтезу родственных красителей с тремя гетероциклическими ядрами<sup>299-317</sup>.

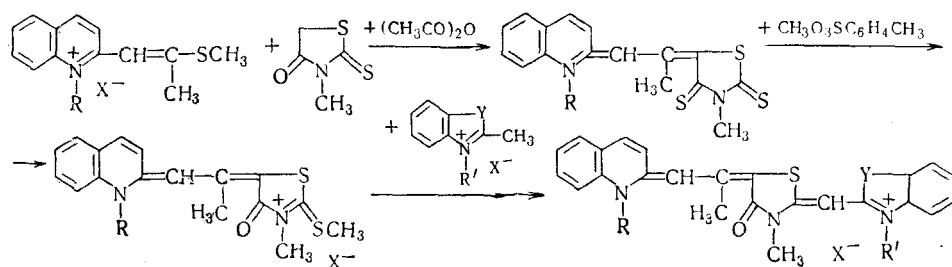
Ларивэ и Колле<sup>318</sup> синтезировали трехъядерные хиноцианиновые красители по схеме:



Были синтезированы трехъядерные цианиновые красители, содержащие в мезо-положении полиметиновой цепи ядра пиррола, пирроколина или индолина<sup>319</sup>. Заменив 2-метилмеркаптопроизводное хинолиния на 2-ацетанилидовинильное, можно получить трехъядерные пентаметинцианины. Брукер и Смит<sup>320, 321</sup> осуществили синтез трехъядерных красителей по схемам:



Интересно отметить, что спектры поглощения и сенсибилизации этих соединений состоят из двух полос, разделенных областью полного пропускания. Ряд трехъядерных хиноцианиновых красителей был получен конденсацией лепидиниевых или хинальдиниевых солей с пятичленным тиокетометиленовым гетероциклическим соединением, последующим метилированием полученного мероцианина и, затем, конденсацией с четвертичной солью, согласно схеме<sup>322, 323</sup>:



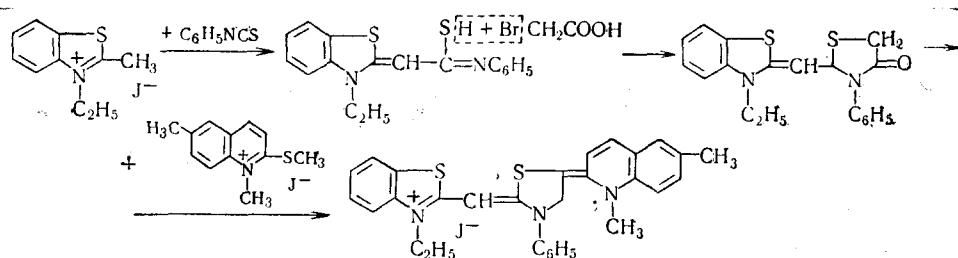
где  $Y = S, Se, O, -CH=CH-$ .

Аналогичные красители можно получить конденсацией 5-анилино-метилензамещенных монометинцианинов производных тиазолинона-4 и пирацолона с четвертичными солями хинальдиния или лепидиния<sup>324, 325</sup>.

Были синтезированы красители с центральным ядром тиогидантония<sup>326</sup>, которые обычно применяются в цветной фотографии.

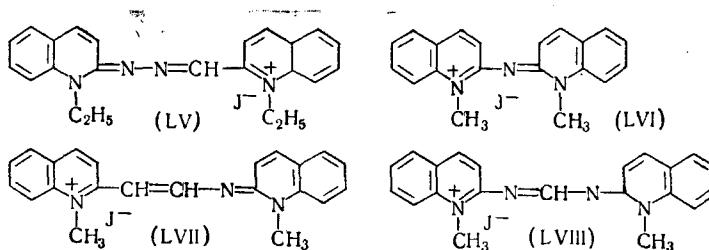
В качестве сенсибилизаторов для цветной фотографии предложены также красители с центральным оксациазольным, тиациазольным или тиазольным ядром<sup>327-329</sup>.

Томпсон<sup>330</sup> синтезировал ряд трехъядерных красителей, применив интересный метод:

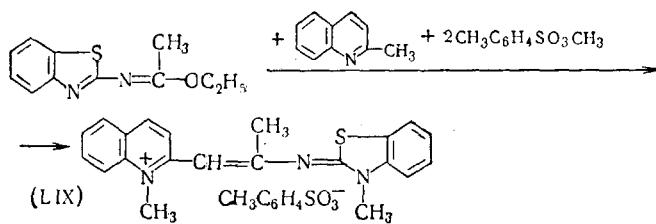


При взаимодействии тиазолоновых цианиновых красителей с дифенилформамидином, солянокислым анилом  $\beta$ -анилиноакролеина или солянокислым дианилом глютаконового альдегида получаются анилино-(или ацетанилидо)-метиновые производные. Последние, взаимодействуя с солями хинальдиния или лепидиния, образуют трехъядерные красители<sup>331</sup>. Оптические и фотовизуальные свойства аналогичных трехъядерных (мероцианинкарбоцианинов) исследовали Левкоев с сотрудниками<sup>332, 333</sup>.

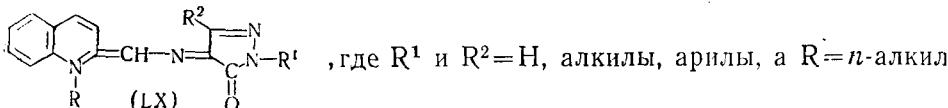
к. *Хинолиневые красители с гетероатомами в полиметиновой цепи*. Фукс и Грауауг<sup>334</sup> синтезировали хинолиневые красители (типа цианинов), в которых группа  $-\text{CH}=\text{CH}-$  заменена атомом азота (LV) путем взаимодействия хинолиневых гидразинов с соответствующими гетероциклическими 2-альдегидами. Кендаллом<sup>335, 336</sup> и Гамером<sup>337</sup> были получены следующие красители этого типа (LV), (LVII), (LVIII):



Кендалл и Фрай<sup>338</sup> разработали метод получения несимметричных замещенных в мезо-положении красителей (LIX) действием на аминосоединения ортоэфирами, конденсацией полученных промежуточных продуктов с хинальдином, с одновременным превращением их в четвертичные соли:

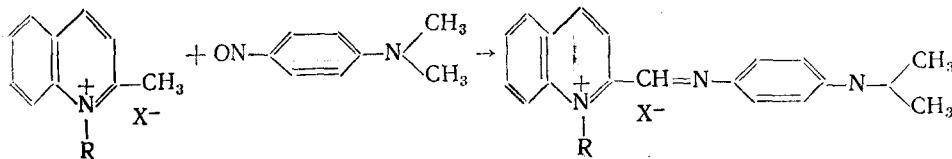


Описан синтез азамерокарбоцианинов хинолиниевого ряда (LX) <sup>339</sup>,



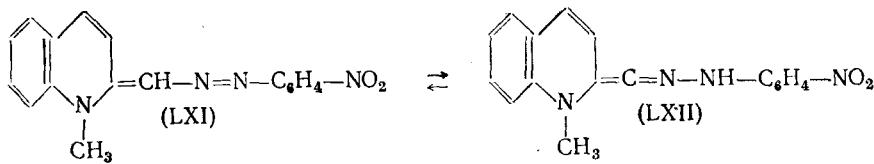
с 1—4 атомами углерода.

л. Аналоги стирилов (азометины). Гамер <sup>340</sup> получила аналог стирила с атомом азота вместо метиновой группы взаимодействием четвертичной соли хинальдиния с *p*-нитрозодиметиланилином.



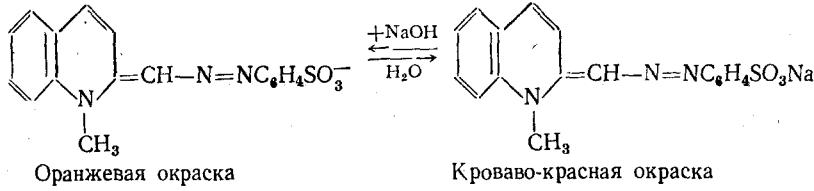
Более детально исследовал условия образования азометиновых красителей Катаянаги <sup>341</sup>. Азометиновые красители образуются также при конденсации хинальдиниевых и лепидиниевых солей с 1-этил-2-фенил-3-нитрозонидолом <sup>342</sup>.

Моноазосоединения хинальдиниевых солей типа (LXI) синтезированы действием солей диазония на метиленовые основания (полученные из четвертичных солей хинальдиния) в нейтральной эфирной среде <sup>343</sup>:

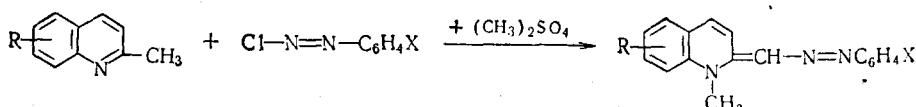


Краситель оказался идентичным соединению (LXII), полученному из 1-метил- $\omega$ -бромхинальдинийбромида и *p*-нитрофенилгидразина <sup>344</sup>, что указывает на наличие таутомерного равновесия.

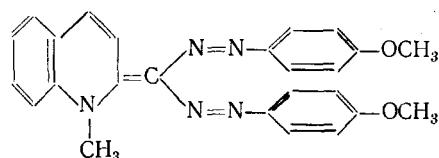
Реакция между N-метилхинальдинийиодидом и фенилдиазонийхлоридом протекает аналогичным образом. Диазотированная сульфаниловая кислота образует в аналогичных условиях краситель:



Выходы азокрасителей во всех случаях очень хорошие. Хамфрис<sup>345</sup> синтезировалmonoазосоединения действием на соли хинальдина и лепидина *p*-нитрофенилнитрозамином или антидиазотатом. Кенигс и Бюрен<sup>346</sup> получили 1-метил-бензилазометилен-1,2-дигидрохинолин и некоторые его производные действием диазосоединений на хинальдин в присутствии диметилсульфата в щелочной среде. При этом одновременно происходило превращение хинальдина в четвертичную соль и азо-сочетание:



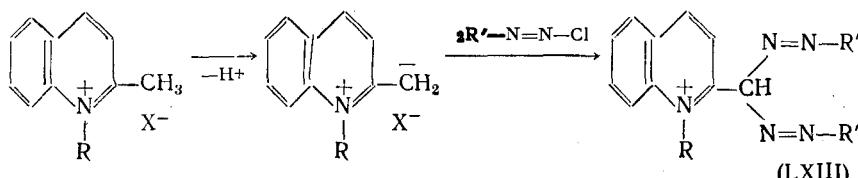
Аналогично протекает реакция с лепидином. При сочетании 1-метилхинальдинийметосульфата и *p*-метоксифенилдиазония образуется бис-азокраситель:



*In vitro* указанные азокрасители показали бактерицидное действие против стафилококков. Интересно отметить, что 1-метил-2-метоксилепидиний и 1-метил-4-метоксихинальдинийметосульфаты не сочетаются с хлористым фенилдиазонием в щелочной среде.

Зейхан<sup>347</sup> синтезировал два метиленазокрасителя хинолинового ряда: 4-(4-нитрофенилазометилен) и 4-(2,4-динитрофенилазометилен)-1-этилдигидрохинолины из 4-нитро- и 2,4-динитрофенилгидразонов 4-хинолинового альдегида действием на последние концентрированного раствора едкого кали. Оба красителя меняют окраску в зависимости от природы растворителя.

Валь и Ле-Бри<sup>348</sup> показали, что соли диазония в щелочной среде образуют с солями хинальдина бисазокрасители (LXIII). Предполагается, что сочетание двух диазо-групп идет одновременно, так какmonoазокраситель не был выделен.

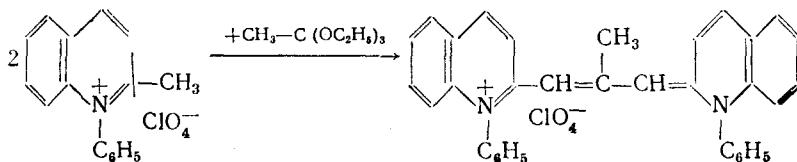


Предложен простой метод получения метиленазокрасителей взаимодействием солей хинальдина и лепидина с антидиазотатом в водном или спиртовом растворах<sup>349</sup>.

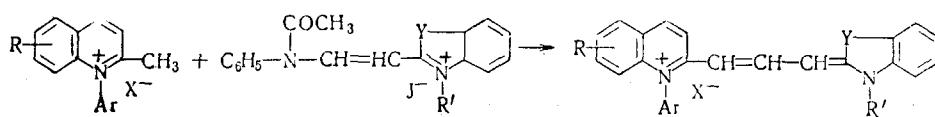
л. *N-Арилхиноцианины*. Синтез и изучение хиноцианинов с арильными радикалами у гетероатома азота стали возможными только благодаря разработке общих методов получения *N*-арилхинолиниевых, хинальдиниевых и лепидиниевых солей. Вследствие наличия в этих солях у гетероатома азота электроноакцепторного ароматического радикала,

сопряженного с метильной группой, стоящей в положении 2 или 4, метильные группы обладают большей активностью, нежели в четвертичных солях с алкильными радикалами.

Действительно N-арилбензохинальдиниевые четвертичные соли даже в виде иодидов (а не только сульфонатов, как в случае N-алкилзамещенных аналогов) реагируют с ортомуравыным эфиром. Кроме того, реакция протекает и с ортоуксусным эфиром, чего не наблюдалось в случае наличия алкильных радикалов у гетероатома азота<sup>350</sup>:

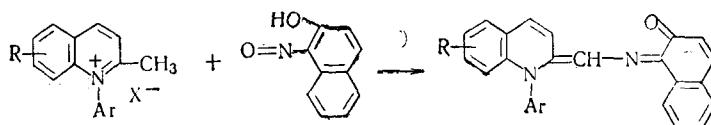


N-арилчетвертичные соли хинальдиния и лепидиния, как уже указывалось выше, взаимодействуют с ортомуравыным и ортоуксусным эфирами, давая симметричные хинокарбоцианины<sup>14, 22, 37, 41-47, 350, 351</sup>. С ацетанилидовинильными гетероциклическими производными они образуют несимметричные карбоцианины<sup>14, 23, 24, 41-46, 234, 351, 354</sup>:

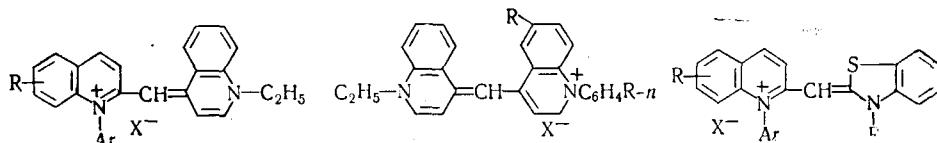


где  $Y = -C(CH_3)_2$ ;  $S \backslash$ ,  $-CH=CH-$ ,

а с ароматическими альдегидами — стирилхинолиниевые красители<sup>14, 22-24, 37, 41, 44-46, 351, 355</sup>. При взаимодействии с нитрозосоединениями N-арилчетвертичные соли образуют азометины — аналоги стирилов<sup>350, 351, 356, 357</sup>. В случае нитрозофенолов образуются азометины неионного типа, проявляющие свойства сольватохромии<sup>353</sup>.

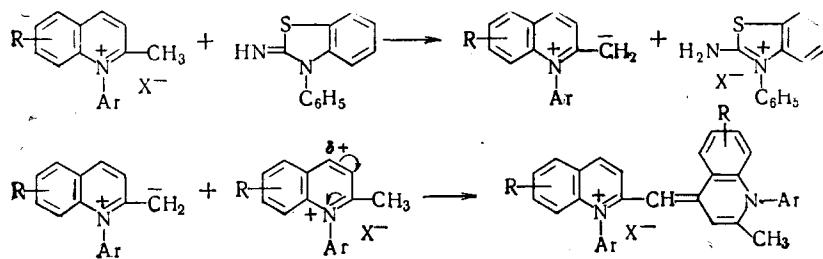


Исходя из N-арилчетвертичных солей хинальдиния и лепидиния были получены монометинцианины следующих типов<sup>22-24, 37, 42-44, 46, 358, 359</sup>:

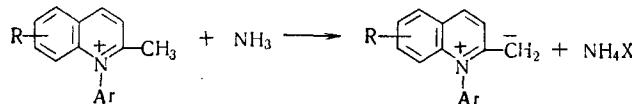


где  $R = C_2H_5, C_6H_5$ .

В синтезе монометинцианинов, содержащих бензтиазольный цикл, в качестве побочных продуктов образуются изоцианины, механизм образования которых можно, по-видимому, представить следующим образом:



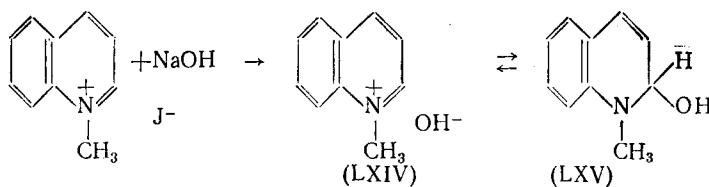
Первая стадия образования метиленового основания может протекать впоследствии и с участием аммиака:



5,6-Бензохинальдиниевые соли в этой реакции не образуют изоцианинов вследствие пространственных затруднений. Этот факт, по-видимому, можно использовать для доказательства строения арилхинальдиниевых солей, полученных при циклизации несимметричных диариламинов, например фенилнафтиламина. Исходя из N-арилхинальдиниевых солей, были синтезированы также моно-<sup>360</sup> и бисазокрасители<sup>361</sup>.

#### 4. Другие реакции

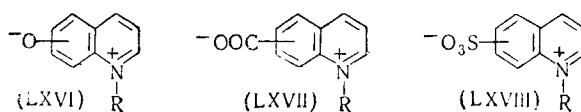
а. *Реакции ионного обмена.* Как уже указывалось ранее, четвертичные соли хинолиния, аналогично аммонийным солям, построены по ионному типу. Они хорошо растворяются в воде, диссоциируя при этом на органический катион и, обычно, неорганический анион. Водные и спиртовые растворы довольно хорошо проводят электрический ток. Для них характерны обычные ионообменные реакции. Однако, наряду с этим, имеют место специфические реакции, характерные только для этих солей. Так, при действии едких щелочей на четвертичные соли хинолиния, сначала происходит обмен ионов и образуется аммонийное основание (LXIV), по силе равное едким щелочам.



При стоянии электропроводность водных растворов уменьшается, что связано с переходом основания (LXIV) в псевдооснование (LXV). Это явление впервые подробно изучили Ганч и Кальб<sup>362</sup>. Астон и Лас-саль<sup>363</sup> исследовали кинетику этой реакции.

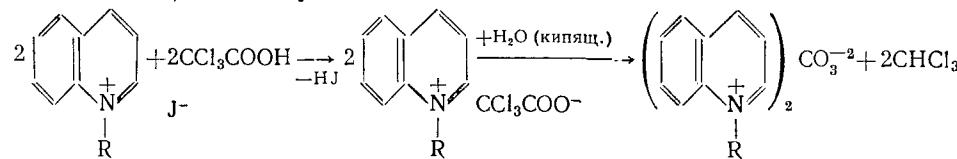
Взаимодействие четвертичных солей хинальдиния и лепидиния со щелочью, как указывалось, приводит к образованию так называемых метиленовых оснований (VIII) и (X), являющихся биполярными ионами, построенными по типу бетамина.

При действии едких щелочей на хинолиниевые соли, содержащие OH, COOH и SO<sub>3</sub>H-группы, образуются бетаиноподобные соединения (LXVI), (LXVII) и (LXVIII)<sup>364-366</sup>.



Симонов<sup>367</sup> более подробно исследовал превращение 6-аминозамещенных 1-алкилхинолиниевых солей в присутствии оснований. Харрис<sup>368</sup> показал, что при смешении кипящих ацетоновых растворов  $\text{NaCu}_2\text{J}_3$  и метилхинолинийиода образуется 1-N-метилхинолинийиодокупрат. Это же соединение получается при обработке N-метилхинолинийиода растворами иодистого натра и  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ . Соли щелочных металлов и комплексных кислот, например,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}[\text{HgJ}_3]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $\text{K}[\text{BiJ}_4]$ ,  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  и др., взаимодействуют в водных растворах с четвертичными солями хинолиния, при этом выпадают труднорастворимые осадки, в которых место металлов занимают катионы четвертичных солей<sup>369–376</sup>. О причинах цветности этих осадков и четвертичных солей хинолиния с другими анионами см.<sup>377, 378</sup>. При обработке водного раствора четвертичной соли хинолиния соляной кислотой (1:1) и хлорным железом выпадают труднорастворимые хлорферраты, пригодные для идентификации четвертичных солей вместо пикратов, хлоррауратов и хлорплатинатов<sup>379</sup>.

С хлористым тионилом в уксусном ангидриде при 0° четвертичные хинолиневые соли образуют дихлориодиды, причем иод в положении 2 хинолинового ядра замещается на хлор <sup>380</sup>. Фильсмейер <sup>381</sup> разработал метод получения карбонатов четвертичных солей аммония (в том числе и хинолиния) по следующей схеме:



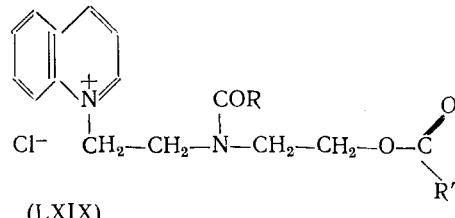
Полученные вещества являются ценными вспомогательными средствами при крашении кубовыми красителями, а также полупродуктами для получения других, например виннокислых или лимоннокислых солей четвертичных оснований. Симон<sup>382</sup> (исходя из указаний, что некоторые никотинаты жирных аминов обладают терапевтическим действием) обработкой водной суспензии серебряной соли никотиновой кислоты галогенидом четвертичной соли синтезировал никотинаты N-метил-, N-этил-, и N-пропилхинолиния.

6. *Реакции расщепления.* Четвертичные соли хинолиния с алкильными и аралкильными радикалами у гетероатома азота при нагревании выше температуры плавления отщепляют этот радикал, образуя при этом галоидное соединение и хинолин. Этот метод был использован для разделения смесей хинолиновых и пиридиновых оснований, имеющих очень близкие температуры кипения, например, хинолин, изохинолин, метилхинолины (так как температуры разложения четвертичных солей этих оснований лежат сравнительно далеко). Метод может быть использован и для разделения трудноразделяемых смесей галоидных соединений, например *o*- и *p*-хлорбензилхлорида<sup>383</sup>. Позже Менцль<sup>384</sup> разработал метод расщепления четвертичных солей, заключающийся в нагревании с этаноламинаами (или другими алканоламинаами). При этом происходит аналогичное расщепление с выделением хинолина и галоидалкила. Курсанов с сотрудниками<sup>385–387</sup> исследовали реакцию взаимодействия 1-алкоксиметилхинолиниевых солей со спиртами, кар-

боновыми кислотами, их солями и эфирами. Во всех этих случаях происходит отщепление алcoxиметильного радикала, стоящего у гетероатома азота. Рейзон<sup>388, 389</sup> нашел, что из *m*- и *p*-аминобензильных замещенных четвертичных солей хинолиния только первые являются устойчивыми. *p*-Изомеры легко разлагаются с выделением хинолина и устойчивы только в присутствии минеральной кислоты или в виде ацильных производных.

#### IV. ПРИМЕНЕНИЕ ХИНОЛИНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

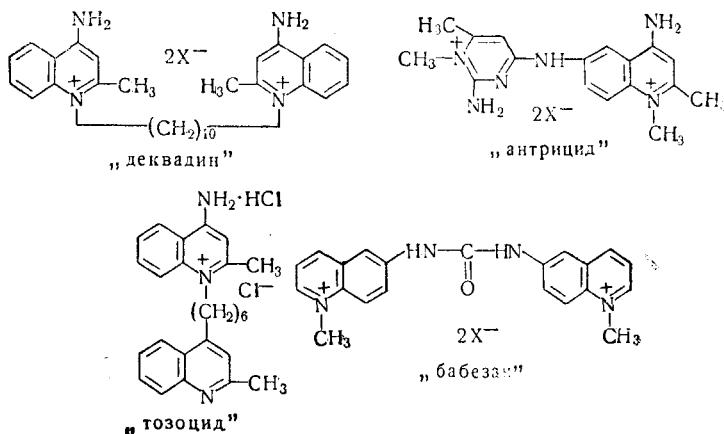
*а. Хинолиневые соли.* Четвертичные аммониевые соли, в том числе и соли хинолиния, являются основным видом катионных поверхностно-активных веществ. Эти соединения входят в состав моющих, дезинфицирующих и стабилизирующих средств, применяемых в пищевой и медицинской промышленности<sup>235, 390–399</sup>. Они используются как эффективные эмульгирующие, диспергирующие и смачивающие агенты<sup>400</sup>, а также в качестве текстильных вспомогательных средств<sup>381, 401–405</sup>. Соединения типа (LXIX) применяются для уничтожения эмульсии нефти и как смачивающие агенты при заполнении водой истощенных нефтеносных пластов<sup>406</sup>.



(LXIX)

RCO — ацильный остаток, содержащий не более 5 атомов С, R'CO — ацильный остаток, содержащий не более 18–32 атомов С.

Некоторые хинолиневые соли рекомендуются в качестве добавок при блестящем никелировании<sup>407–409</sup>. Другие предлагаются как бактерицидные и фунгицидные препараты, в том числе для борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений<sup>397, 410–419</sup>. Хорошими антибактериальными и химиотерапевтическими свойствами обладают «деквадин»<sup>419–425</sup>, «антрицид»<sup>426–430</sup> (пирамидин), «тозоцид»<sup>428</sup>, «бабезан»<sup>431</sup>, которые используются для лечения различных заболеваний сельскохозяйственных животных. Двухчетвертичные хинолиневые соли некоторых типов обладают сильным ганглиоблокирующим, а также гипотенсивным действием<sup>6, 7, 432, 433</sup>.



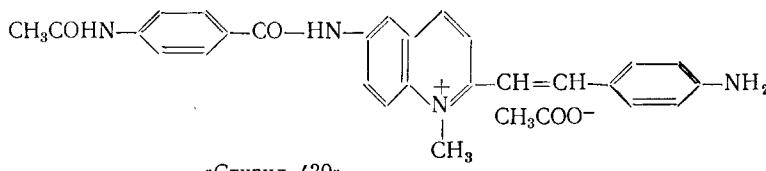
Четвертичные соли хинальдиния предложены в качестве азосоставляющих для диазотипной светочувствительной бумаги<sup>434</sup>. Хинолиниевые соли являются весьма чувствительными реактивами для микроопределения висмута<sup>370, 371</sup> и персульфат-иона<sup>435</sup>.

б. *Хинолиниевые красители.* Применение хиноцианиновых красителей в кинофотопромышленности в качестве сенсибилизаторов, десенсибилизаторов, суперсенсибилизаторов фотоэмulsionий, фильтровых и противоореольных красителей широко известно<sup>101–105</sup>. Хотя обычные цианиновые красители довольно светочувствительны, они образуют с некоторыми неорганическими гетерополикислотами, например фосфоромолибденовольфрамовой, очень светоустойчивые лаки, пригодные для крашения<sup>436, 437</sup>. Некоторые типы хиноцианиновых и азокрасителей рекомендуются для окрашивания волокна, при этом выкраски обладают достаточной прочностью<sup>438–448</sup>.

Особенно интересны хиноазокрасители. Они имеют хорошее сродство к полиакрилонитрильному волокну, дают очень глубокие оттенки желтого, красного, бордо, фиолетового и синего цветов, обладают высокой прочностью к свету и не чувствительны к изменению pH. Вследствие этого были начаты исследования по разработке удобных методов синтеза этих красителей и методов крашения<sup>447–449</sup>.

Хиноцианиновые красители с успехом применяются в некоторых тонких гистохимических исследованиях<sup>450–452</sup>, а также для изучения механизма действия антибиотиков на микробы<sup>453</sup>. Пинацианол<sup>454</sup>, цианин (хинолиновый синий)<sup>455</sup> и неоцианин<sup>456, 457</sup> являются сильными бактерицидами и рекомендованы для клинического применения.

Некоторые хиноцианины, производные пиррола и пиридинина являются эффективными антигельминтами<sup>458–463</sup>. Хиностирилы, производные лепидиния, обладают противоопухолевой активностью по отношению к лимфоме 8 и некоторым видам саркомы<sup>464–468</sup>. Довольно интересны радиомиметические свойства «стирила 430», хотя они изучены крайне недостаточно<sup>469–471</sup>.



«Стирил 430»

Хиноцианины и хиностирилы рекомендуются в качестве регуляторов роста растений<sup>472–478</sup>. Хиршберг<sup>479, 480</sup> предлагает применять хиноспираны (XXX) и их аналоги в качестве фотохимической модели памяти в кибернетических устройствах.

Цианины, в частности 1,3'-диэтил-6'-нитро-2-хинотиацианиниодид, повышают чувствительность некоторых светочувствительных полимеров, которые становятся при облучении нерастворимыми и применяются для получения линогравюр оптическим методом<sup>481</sup>. Цианиновые красители хинолиниевого ряда могут применяться для определения  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ <sup>482, 483</sup>,  $Mg^{2+}$ <sup>484, 485</sup>, а также для открытия примесей первичных и вторичных аминов в третичных аминах<sup>486</sup> и других определений<sup>487</sup>.

Была предложена методика анализа смесей анионных и катионных мыл с применением в качестве индикатора пинацианола<sup>488, 489</sup>. Особо следует отметить применение цианиновых красителей, в том числе и производных хинолиния, в качестве хороших моделей для изучения взаимосвязи между строением красителя и окраской и их значение в связи с этим для теории цветности<sup>22–25, 35, 37, 40–47, 102, 105, 350–359, 490–506</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, Ж. ВХО им. Менделеева, 5, 498 (1960).
2. G. Williams, Jahresbericht, 1856, 534.
3. О. Doebleg, W. Miller, Ber., 16, 2464 (1883).
4. S. Hoogewerff, W. A. van Dorg, Rec. trav. chim., Pays-Bas., 2, 317 (1883).
5. H. Decker, Ber., 36, 261 (1903).
6. Англ. пат. 626007; С. А., 44, 4044 (1950).
7. Ам. пат. 2499661; С. А., 44, 5399 (1950).
8. A. P. Gray, W. L. Archer, D. C. Schlieper, E. E. Spinner, C. J. Cavallo, J. Am. Chem. Soc., 77, 3536 (1955).
9. N. A. Menschutkin, Ztschr. phys. Chem., 23, 123 (1897).
10. C. A. Winkler, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1935, 1147.
11. M. Katayamagi, Sh. Verpu, J. Pharm. Soc. Japan, 69, 243 (1949); С. А., 44, 1938 (1950).
12. K. H. Pausacker, Austral. J. Chem., 11, 200 (1958); РЖХим., 1959, 19471.
13. Г. Т. Пилюгин, З. Я. Крайнер, Авт. свид. СССР 94015, Бюлл. изобр. 1952, № 7, 12.
14. Г. Т. Пилюгин, З. Я. Крайнер, ДАН, 81, 609 (1951).
15. Г. Т. Пилюгин, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 353.
16. Г. Т. Пилюгин, Е. П. Опанасенко, ЖОХ, 27, 1015 (1957).
17. В. И. Минкин, Б. И. Ардашев, ЖОХ, 28, 2556 (1958).
18. В. И. Минкин, Б. И. Ардашев, ЖОХ, 29, 1129 (1959).
19. Ам. пат. 2646433; РЖХим., 1955, 19870.
20. С. Веуег, J. prakt. Chem., 33, 393 (1886).
21. Г. Т. Пилюгин, Б. М. Гуцуляк, Авт. свид. СССР, 103319; Бюлл. изобр., 1956, № 5, 12.
22. Г. Т. Пилюгин, Б. М. Гуцуляк, ЖОХ, 29, 3076 (1959).
23. Г. Т. Пилюгин, Б. М. Гуцуляк, Наук. зап. Чернів. ун-ту, сер. хім., 33, 58 (1959).
24. Г. Т. Пилюгин, Б. М. Гуцуляк, ЖОХ, 30, 1299 (1960).
25. Г. Т. Пилюгин, Б. М. Гуцуляк, Ежегодн. Чернов. унів., 1957, 503.
26. Ам. пат. 2578304; С. А., 46, 8680 (1952).
27. Ам. пат. 2636035; РЖХим., 1955, 56659.
28. Б. И. Ардашев, Б. А. Тертов, ЖОХ, 29, 3050 (1959).
29. Г. Т. Пилюгин, Б. М. Гуцуляк, Авт. свид. СССР 109979; Бюлл. изобр., 1957, № 12, 24.
30. Б. И. Ардашев, В. И. Минкин, ЖОХ, 29, 200 (1959).
31. Р. Эльдер菲尔д, Гетероциклические соединения т. 4, ИЛ, М., 1955, стр. 168.
32. Ам. пат. 2578303; С. А., 46, 8680 (1952).
33. F. Weygand, W. Rupp, Ber., 83, 455 (1950).
34. F. Weygand, E. Frank, Ber., 84, 619 (1951).
35. Г. Т. Пилюгин, Е. П. Опанасенко, Укр. хим. ж., 18, 625 (1952).
36. Г. Т. Пилюгин, З. Я. Крайнер, ЖОХ, 25, 2271 (1955).
37. Г. Т. Пилюгин, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 1068; ЖОХ, 25, 793 (1955).
38. Англ. пат. 713252; С. А. 49, 2913 (1955).
39. Г. Т. Пилюгин и др., Уч. зап. Чернов. унів., сер. хім., 59, 68 (1956).
40. Г. Т. Пилюгин, Е. П. Опанасенко, Н. А. Цветкова, ЖОХ, 27, 1018 (1957).
41. Б. И. Ардашев и др., ЖОХ, 29, 3802 (1959); 30, 1647.
42. Г. Т. Пилюгин, Е. П. Опанасенко, Наук. зап. Чернів. ун-ту, сер. хім., 33, 64 (1959).
43. Г. Т. Пилюгин, Е. П. Опанасенко, ЖОХ, 30, 1303 (1960).
44. Г. Т. Пилюгин, Б. М. Гуцуляк, ЖОХ, 31, 623 (1961).
45. A. Kaufmann, P. Strübin, Ber., 44, 690 (1911).
46. W. Köpig, Ber., 55, 3293 (1922).
47. W. H. Mills, H. G. Ordish, J. Chem. Soc., 1928, 81.
48. T. Ishii, J. Pharm. Soc. Japan, 69, 173 (1949); С. А., 44, 3496 (1950).
49. H. Schmid, P. Karrer, Helv. Chim. Acta, 32, 960 (1949).
50. P. de Mayo, W. Rigby, Nature, 166, 1075 (1950).
51. K. Sutter-Kostic, P. Karrer, Helv. Chim. Acta, 39, 677 (1956).
52. W. Кимтег, Angew. Chem., 69, 506 (1957).
53. Ам. пат. 2524392; С. А., 46, 3089 (1952).
54. J. A. Barltrop, D. A. H. Taylor, J. Chem. Soc., 1951, 108.
55. R. Torossian, С. г., 235, 1312 (1952).
56. А. Н. Кост, Л. Г. Юдин, ЖОХ, 26, 1720 (1956).
57. Л. Г. Юдин, А. Н. Кост, Ю. А. Берлин, А. Э. Шипов, ЖОХ, 27, 3021 (1957).

58. M. Freund, Ber., 37, 4666 (1904).  
 59. M. Freund, L. Richard, Ber., 42, 1101 (1909).  
 60. W. Bradley, S. Jeffrey, J. Chem. Soc., 1954, 2770.  
 61. F. Kröhnke, J. Vogt, Lieb. Ann., 600, 211 (1956).  
 62. F. Kröhnke, J. Vogt, Ber., 90, 2227 (1957).  
 63. N. J. Leonard, H. A. De Walt, мл., G. W. Leubner, J. Am. Chem. Soc., 73, 3325 (1951).  
 64. A. Kaufmann, Герм. пат. 250154; С., 1912, II, 978.  
 65. N. J. Leonard, R. L. Foster, J. Am. Chem. Soc., 74, 2110 (1952).  
 66. N. J. Leonard, R. L. Foster, Там же, 74, 3671 (1952).  
 67. A. Kaufmann, Ber., 51, 116 (1918).  
 68. B. Emmert, H. Laugritzen, Ber., 71, 240 (1938).  
 69. Я. Михайленко, ЖРФХО, 61, 2253 (1929).  
 70. B. Emmert, O. Schneider, M. Koberle, Ber., 64, 950 (1931).  
 71. В. А. Измайльский, П. А. Солодков, ДАН, 60, 587 (1948).  
 72. Я. И. Михайленко, Б. Минафьев, ЖРФХО, 61, 2269 (1929).  
 73. А. Ф. Вомпе, ДАН, 60, 803 (1948).  
 74. В. А. Измайльский, Тр. IV совещ. по вопр. анилинокрасочной химии и техники, Изд. АН СССР, М., 1940.  
 75. В. А. Измайльский, Д. К. Сурков, ЖОХ, 13, 843, 852 (1943).  
 76. В. А. Измайльский, П. А. Солодков, ДАН, 75, 391 (1950).  
 77. F. Kröhnke, J. Vogt, Lieb. Ann., 600, 228 (1956).  
 78. H. Decker, Ber., 33, 2276 (1900).  
 79. Англ. пат. 454687; С., 1937, I, 1358.  
 80. F. M. Hamer, J. Chem. Soc., 1939, 1008.  
 81. R. U. Shock, J. Am. Chem. Soc., 79, 1670 (1957).  
 82. R. E. Lutz, J. F. Codington, R. J. Rowlett, A. J. Deinet, P. S. Bailey, Там же, 68, 1810 (1946).  
 83. M. Katayanaagi, J. Pharm. Soc. Japan., 69, 140 (1949); С. А., 44, 1966 (1950).  
 84. F. M. Hamer, R. F. Rathbone, B. S. Winton, J. Chem. Soc., 1947, 954.  
 85. А. А. Хархаров, Тр. Ленингр. текстильн. ин-та, 1958, № 8, 70.  
 86. А. В. Хромов-Борисов, А. М. Савченко, ЖОХ, 22, 1680 (1952).  
 87. Англ. пат. 457335; С., 1937, I, 3269.  
 88. Франц. пат. 806854; С., 1937, I, 3269.  
 89. Ам. пат. 2394069; С. А., 40, 2402 (1946).  
 90. Англ. пат. 595783; С. А., 42, 4763 (1948).  
 91. Ам. пат. 2538705; С. А., 42, 7058 (1948).  
 92. Ам. пат. 2486173; С. А., 44, 6321 (1950).  
 93. Англ. пат. 645965; С. А., 45, 6106 (1951).  
 94. B. R. Brown, D. L. Hammick, B. H. Thewlis, J. Chem. Soc., 1951, 1145.  
 95. Танабэ, Ясуда, Якугаку дзасси (J. Pharmac. Soc. Japan), 74, 814 (1954); РЖХим., 1956, 58104.  
 96. В. В. Переялкин, А. С. Полянская, ДАН 112, 441 (1957).  
 97. А. С. Полянская, Уч. зап. Ленингр. пед. ин-та, хим. отд., 160, ч. 1, 53 (1959).  
 98. Г. Дзэнно, Якугаку дзасси (J. Pharmac. Soc. Japan), 74, 1241 (1954); РЖХим., 1957, 15423.  
 99. Такахаси, Сатака, Якугаку дзасси (J. Pharmac. Soc. Japan), 75, 20 (1955); РЖХим., 1957, 23061.  
 100. M. Q. Daja, Chem. Rev., 11, 273 (1932).  
 101. R. Schulhoff, F. Sachs, Eders Handbuch der Photographie, III, 3 Verlag W. Knapp, Halle, 1932.  
 102. C. E. K. Mees, The Theory of the Photographic Process, The Macmillan Co, N. Y. 1942, XXIII, XXIV.  
 103. F. M. Hamer, Quart. Rev., 4, 327 (1950).  
 104. К. Венкатараман, Химия синтетических красителей, т. 2, Госхимиздат, Л., 1957, стр. 1305—1356.  
 105. И. И. Левкоев, А. Ф. Вомпе, Н. Н. Свешников, Хим. наука и пром., 3, 587 (1958).  
 106. S. Hoogewerff, W. A. Van Dorg, Rec. trav. Chim., 2, 28 (1883).  
 107. A. Kaufmann, E. Wonderwahl, Ber., 45, 1404 (1912).  
 108. G. Williams, Trans. Roy. Soc. Edinburg, 31, 377 (1856).  
 109. W. Spalteholz, Ber., 16, 1847 (1883).  
 110. G. Scheibe, E. Rossner, Ber., 54, 786 (1921).  
 111. Англ. пат. 424559; С., 1935, II, 1489.  
 112. Ам. пат. 2161339; С., 1939, II, 4169.  
 113. Англ. пат. 425609; С., 1935, II, 1490.  
 114. Англ. пат. 435542; С., 1936, II, 246.  
 115. Франц. пат. 769752, 769754, С., 1935, I, 2306.

116. N. I. Fisher, F. M. Hamer, J. Chem. Soc., 1934, 1905.  
 117. Австр. пат. 149971; С., 1938, I, 1527.  
 118. Франц. пат. 792259; С., 1936, II, 418.  
 119. Англ. пат. 455710; С., 1937, I, 2919.  
 120. Ам. пат. 2141434; С., 1939, II, 783.  
 121. Франц. пат. 793577; С., 1936, II, 420.  
 122. L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, F. L. White, J. Am. Chem. Soc., 57, 2492 (1935).  
 123. Франц. пат. 1022809; РЖХим., 1954, 19039.  
 124. L. G. S. Brooker, Phot. Ind., 34, 79 (1936).  
 125. Австр. пат. 148466; С., 1937, I, 4591.  
 126. Итал. пат. 335739; С., 1937, I, 4591.  
 127. L. G. S. Brooker, J. Am. Chem. Soc., 58, 662 (1936).  
 128. Англ. пат. 478945; С., 1938, II, 1719.  
 129. B. Beilenson, F. M. Hamer, J. Chem. Soc., 1936, 1225.  
 130. G. H. Keyes, L. G. S. Brooker, J. Am. Chem. Soc., 59, 74 (1937).  
 131. Франц. пат. 826436; С., 1938, II, 1489.  
 132. F. M. Hamer, R. J. Rathbone, J. Chem. Soc., 1943, 243.  
 133. M. Q. Doja, S. N. Sanyal, J. Indian Chem. Soc., 30, 261 (1953). РЖХим., 1954, 32391.  
 134. L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, J. Am. Chem. Soc., 57, 2488 (1935).  
 135. Англ. пат. 749189; РЖХим., 1959, 76016.  
 136. B. Beilenson, F. M. Hamer, J. Chem. Soc., 1939, 143.  
 137. Англ. пат. 431141; С., 1936, I, 4657.  
 138. R. H. Sprague, L. G. S. Brooker, J. Am. Chem. Soc., 59, 2697 (1937).  
 139. Ам. пат. 2141434; С., 1939, II, 783.  
 140. Герм. пат. 172118 С., 1906, II, 650.  
 141. F. M. Hamer, J. Chem. Soc., 1927, 2796.  
 142. E. Q. Adams, H. L. Haller, J. Am. Chem. Soc., 42, 2661 (1920).  
 143. W. H. Mills, R. C. Odams, J. Chem. Soc., 125, 1919 (1924).  
 144. K. Lauer, M. Horio, J. prakt. Chem., 143, 305 (1935).  
 145. S. Palkin, Ind. Eng. Chem., 15, 379 (1923); С., 1923, III, 853.  
 146. E. Calzavara, Congr. int. Ph. Sci. appl. Proces-Verbaux, Rapports, Mem., 9, 163 (1936); С., 1937, I, 4055.  
 147. Англ. пат. 577549; С. А., 41, 2251 (1947).  
 148. S. Hünig, Lieb. Ann., 574, 99 (1951).  
 149. H. Zennyo, J. Soc. Sci. Phot. (Japan), 14, 44 (1951); С. А., 47, 3733 (1953).  
 150. H. Zennyo, J. Pharm. Soc. Japan, 72, 1628 (1952); С. А., 47, 4610 (1953).  
 151. L. G. S. Brooker, D. W. Heseltine, Ам. пат. 2776280; РЖХим., 1958, 47955.  
 152. М. А. Альперович, И. К. Ушенко, ЖОХ, 29, 3384 (1959).  
 153. Ам. пат. 2537880; С. А., 45, 3741 (1951).  
 154. Ам. пат. 2575373; С. А., 46, 2941 (1954).  
 155. T. Takahashi, K. Satake, J. Pharm. Soc. Japan, 71, 426 (1951); С. А., 46, 4532 (1952).  
 156. T. Takahashi, K. Satake, J. Pharm. Soc. Japan, 71, 905 (1951); С. А., 46, 7915 (1952).  
 157. T. Takahashi, K. Satake, N. Nomura, K. Yoshikawa, M. Sawata, J. Pharm. Soc. Japan, 72, 42 (1952); С. А., 46, 11200 (1952).  
 158. M. Pailer, E. Kuhn, Monatsh. Chem., 84, 85 (1953).  
 159. W. H. Mills, R. Raper, J. Chem. Soc., 127, 2466 (1925).  
 160. H. A. Piggott, E. H. Rodd, Англ. пат. 354898; С., 1931, II, 2824.  
 161. Англ. пат. 466245; С., 1937, II, 3421.  
 162. А. И. Киприанов, А. В. Степенко, Укр. хим. ж., 19, 508 (1953).  
 163. А. И. Киприанов, А. В. Степенко, Там же, 19, 517 (1953).  
 164. Ам. пат. 2778823; РЖХим., 1959, 54412.  
 165. Англ. пат., 785939; РЖХим., 1959, 72519.  
 166. A. B. Lal, J. Indian Chem. Soc., 36, 64 (1959); РЖХим., 1960, 38729.  
 167. T. Ogata, M. Noguchi, J. Sci. Research Inst. (Tokyo), 45, 154 (1951); С. А., 46, 2636 (1952).  
 168. Франц. пат. 877225; С., 1943, I, 2170; 881040; С., 1944, I, 974.  
 169. Бельг. пат. 443140; С., 1943, I, 2170.  
 170. Пат. ФРГ 917330; РЖХим., 1958, 22606.  
 171. R. Nawinsky, R. J. Speer, Ам. пат. 2378783; С. А., 40, 214 (1946).  
 172. Канад. пат. 508755; РЖХим., 1956, 52364.  
 173. А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша, ЖОХ, 29, 1708 (1959).  
 174. Франц. пат. 803088, С., 1937, I, 1025.  
 175. Ам. пат. 2397013; С. А., 40, 3350 (1946).  
 176. Ам. пат. 2484536; С. А., 44, 6319 (1950).  
 177. Англ. пат. 623990, С. А., 44, 7681 (1950).

178. Пат. ФРГ 93706; РЖХим., 1959, 46802.  
 179. Англ. пат. 613458; С. А., 43, 4159 (1949).  
 180. Англ. пат. 633824; С. А., 44, 9840 (1950).  
 181. Англ. пат. 629122; С. А., 44, 7692 (1950).  
 182. Танабэ, Мидзuno, Якугаку дзасси (J. Pharm. Soc. Japan), 73, 327 (1953); РЖХим., 1955, 45910.  
 183. Англ. пат. 620801, 620802; С. А., 43, 7842 (1949).  
 184. Ам. пат. 2471488; С. А., 43, 7844 (1949).  
 185. W. König, Ам. пат. 1524791; С., 1925, I, 2729.  
 186. Ам. пат. 2131853; С., 1939, II, 981.  
 187. J. D. Kendall, H. D. Edwards, Ам. пат. 2412815; С. А., 41, 5041 (1947).  
 188. Англ. пат. 640127; С. А., 45, 6519 (1951).  
 189. Ам. пат. 2521944; С. А., 45, 3271 (1951).  
 190. S. Beattie, I. M. Heilbron, F. Irving, J. Chem. Soc., 1932, 260.  
 191. Англ. пат. 355693; С., 1931, II, 3273.  
 192. Ам. пат. 2131864; Франц. пат. 773648; С., 1935, II, 1487.  
 193. Франц. пат. 774028; С., 1935, II, 1302.  
 194. Ам. пат. 24112816; С. А., 41, 5041 (1947).  
 195. F. M. Hamer, J. Chem. Soc., 1949, 32.  
 196. F. M. Hamer, R. J. Rathbone, Там же, 1945, 595.  
 197. Япон. пат. 6437; РЖХим., 1959, 39638.  
 198. O. Wahl, Ам. пат. 1878557; Герм. пат. 499976; С., 1930, II, 2061.  
 199. N. I. Fisher, F. M. Hamer, J. Chem. Soc., 1933, 189.  
 200. Ам. пат. 2161332; С., 1939, II, 3664.  
 201. Ам. пат. 2165337; С., 1939, II, 3754.  
 202. Ам. пат. 2131353; С., 1939, II, 981.  
 203. Англ. пат. 424264; С., 1935, II, 1264.  
 204. Франц. пат. 767189; С., 1935, I, 2636.  
 205. Франц. пат. 773648; С., 1935, II, 1487.  
 206. Франц. пат. 820533; С., 1938, I, 3575.  
 207. Франц. пат. 706789; С., 1936, II, 419.  
 208. Австрийск. пат. 1484462; С., 1937, II, 1725.  
 209. Бельг. пат. 413203; С., 1937, I, 4187.  
 210. Франц. пат. 825829; С., 1938, II, 1488.  
 211. L. G. S. Brooker, G. H. Keynes, Photogr. Ind., 33, 335 (1935).  
 212. Англ. пат. 485623; С., 1938, II, 1488.  
 213. Франц. пат. 827893; С., 1938, II, 1488.  
 214. Англ. пат. 503337; С., 1939, II, 3663.  
 215. T. Ogata, T. Isai, Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), 21, 860 (1942); С. А., 43, 8291 (1949).  
 216. Англ. пат. 354898; С., 1931, II, 2824.  
 217. T. Ogata, Proc. Imper. Acad. (Tokyo), 13, 325 (1937); С., 1938, I, 4571.  
 218. T. Takahashi, K. Nogi, T. Yura, J. Pharmac. Soc. Japan, 64, 3 (1944); С. А., 45, 8529 (1951).  
 219. T. Takahashi, Y. Yoshikawa, Z. Ichikawa, J. Pharmac. Soc. Japan, 66, 1 (1946); С. А., 45, 8529 (1951).  
 220. T. Takahashi, T. Goto, H. Taniyama, K. Sasaki, J. Pharmac. Soc. Japan, 66, 29 (1946); С. А., 45, 8528 (1951).  
 221. T. Takahashi, Y. Yoshikawa, T. Okada, J. Pharmac. Soc. Japan 66, 30 (1946); С. А., 45, 8529 (1951).  
 222. Англ. пат. 609814; С. А., 43, 4164 (1949).  
 223. Ам. пат. 2500128; С. А., 44, 6158 (1950).  
 224. Англ. пат. 609812; С. А., 43, 2642 (1949).  
 225. Ам. пат. 2500127; С. А., 44, 6158 (1950).  
 226. H. Zenno, J. Pharmac. Soc. Japan, 73, 589 (1953); РЖХим., 1955, 45906.  
 227. Ам. пат. 2487882; С. А., 44, 6318 (1950).  
 228. A. van Dorgmael, J. Jaeken, J. Nys, Bull. Soc. chim. Belges, 58, 477 (1949).  
 229. Англ. пат. 344409; С., 1931, I, 3297.  
 230. Англ. пат. 461688; С. А., 31, 5286 (1937).  
 231. T. Takahashi, Sh. Senda, H. Zenno, J. Pharm. Soc. Japan, 69, 144 (1949); С. А., 44, 1978 (1950).  
 232. H. Zenno, J. Pharmac. Soc. Japan, 73, 298 (1953); РЖХим., 1955, 37335.  
 233. H. Zenno, J. Pharmac. Soc. Japan, 73, 592 (1953); РЖХим., 1956, 882.  
 234. Г. Т. Пилигин, Е. П. Опанасенко, С. В. Шинкоренко, ЖХ, 28, 1316 (1958).  
 235. Англ. пат. 786168; РЖХим., 1959, 72520.  
 236. Англ. пат. 466268; С., 1937, II, 4393.  
 237. Англ. пат. 486780; Франц. пат. 828678; С., 1938, II, 3749.  
 238. Ам. пат. 2165692; С., 1940, I, 938.

239. А. Кауфманн, I. G. Valleito, *Ber.*, **45**, 1736 (1912).

240. М. А. Атабекова, И. Н. Горбачева, И. И. Левкович, Анилино-крас. пром., **4**, 609 (1934).

241. Г. И. Михайлов, А. А. Прянишников, Авт. свид. 52722; С., **1939**, I, 1123.

242. Ам. пат. 2794802; РЖХим., **1959**, 28799.

243. М. Марин, Ann. Chim. (11), **4**, 301 (1935).

244. А. Муэг, Н. Дрютель, C. r., **205**, 462 (1937).

245. W. Cocker, D. G. Turneg, J. Chem. Soc., **1940**, 57.

246. E. Ochiai, M. Katayamagi, T. Okamoto, J. Pharmac. Soc. Japan, **66**, 12 (1946); C. A., **45**, 6637 (1951).

247. M. Katayamagi, J. Pharm. Soc. Japan, **69**, 137 (1949); C. A., **44**, 1986 (1950).

248. J. Stanek, V. Zvěřina, Chem. listy, **7**, 645 (1953).

249. M. Q. Doja, A. K. Sinha, J. Indian Chem. Soc., **31**, 735 (1954); РЖХим., **1955**, 40158.

250. M. Q. Doja, A. K. Sinha, J. Indian Chem. Soc., **33**, 183 (1956); РЖХим., **1957**, 908.

251. L. Nowitz, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1687 (1955).

252. M. Ito, K. Matsumura, J. Org. Chem., **23**, 86 (1958).

253. J. Stanek, Monatsh. Chem., **88**, 250 (1957).

254. C. T. Bahner, J. Dale, J. Fair, E. Franklin, J. C. Goan, W. Stump, M. West, J. Wilson, J. Org. Chem., **22**, 1110 (1957).

255. Англ. пат. 622236; C. A., **44**, 4809 (1950).

256. Англ. пат. 622273; C. A., **44**, 4809 (1950).

257. A. B. Lal, V. Petrow, J. Chem. Soc., **1948**, 1895.

258. E. D. Bergmann, A. Weizmann, E. Fischer, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5009 (1950).

259. A. P. Philips, Там же, **75**, 384 (1953).

260. Г. М. Оксенгендлер, А. И. Киприанов, Укр. хим. ж., **16**, 383 (1950).

261. А. И. Киприанов, Усп. химии, **29**, 1336 (1960).

262. J. D. Kendall, Англ. пат. 432628; С., **1936**, I, 4659.

263. Англ. пат. 426718; С., **1936**, I, 4656.

264. Англ. пат. 462820; С., **1937**, II, 3423.

265. Франц. пат. 793722; С., **1936**, I, 4655.

266. Англ. пат. 483071; С., **1938**, II, 1863.

267. Франц. пат. 48226; С., **1938**, I, 3999.

268. Канад. пат. 381858; С., **1940**, I, 299.

269. Англ. пат. 466244; С., **1937**, II, 3420.

270. L. G. S. Brooker, Ам. пат. 2170806; С., **1940**, I, 3454.

271. Англ. пат. 577548; С. А., **41**, 2251 (1947).

272. Ам. пат. 2394068; С. А., **40**, 2401 (1946).

273. Ам. пат. 2438782; С. А., **42**, 6683 (1948).

274. Англ. пат. 633735; С. А., **44**, 9284 (1950).

275. З. П. Сытник, С. В. Натансон, М. В. Дейчмейстер, Л. Д. Жилина, ЖОХ, **22**, 705 (1952).

276. М. В. Дейчмейстер, И. И. Левкович, Э. Б. Лифшиц, ЖОХ, **23**, 1529 (1953).

277. R. A. Jeffreys, Франц. пат. 1110355; РЖХим., **1958**, 37384.

278. Г. Дзенно, Якугаку дзасси (J. Pharmac. Soc. Japan), **73**, 595 (1953); РЖХим., **1956**, 883.

279. Г. Дзенно, Якугаку дзасси (J. Pharmac. Soc. Japan), **73**, 301 (1953); РЖХим., **1955**, 45905.

280. Г. Дзенно, Нихон сясин гаккай кайси (J. Soc. Scient. Photogr. Japan), **17**, 1 (1954); РЖХим., **1954**, 35973.

281. Г. Дзенно, Якугаку дзасси (J. Pharmac. Soc. Japan), **73**, 1063 (1953); РЖХим., **1956**, 884.

282. Г. Дзенно, Нихон сясин гаккай кайси (J. Soc. Scient. Photogr. Japan), **18**, 75 (1955); РЖХим., **1959**, 43355.

283. Франц. пат. 1058482; РЖХим., **1956**, 52363.

284. R. A. Jeffreys, J. Chem. Soc., **1954**, 2221.

285. Ам. пат. 2743273; РЖХим., **1959**, 32451.

286. Франц. пат. 1105160; РЖХим., **1957**, 39142.

287. L. G. S. Brooker, D. W. Heseltine, Ам. пат. 2748114; РЖХим., **1959**, 58349.

288. G. Bach, J. B. Gipkens, Пат. ГДР 12477; РЖХим., **1959**, 54413.

289. З. П. Сытник, Л. Д. Жилина, Э. Б. Лифшиц, ДАН, **114**, 343 (1957).

290. И. И. Левкович, Н. П. Свешников, Э. Б. Лифшиц, ДАН, **74**, 275 (1950).

291. F. Kühnke, H. Schmeiss, *Ber.*, **70**, 1728 (1937).

292. M. Gates, J. Am. Chem. Soc., **66**, 127 (1944).

293. Ам. пат. 2437087; С. А., **42**, 4609 (1948).

294. А. И. Киприанов, А. В. Степенок, ЖОХ, **23**, 1912 (1953).

295. H. Zenno, J. Soc. Scient. Photogr. Japan, **19**, 84 (1956); РЖХим., **1958**, 28801.

296. M. L. Dunden, A. L. Schoen, R. M. Briggs, *J. Opt. Soc. Am.*, **12**, 397 (1926); *C.*, **1926**, II, 318.

297. F. M. Намер, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 1472.

298. W. König, *Ztschr. wiss. Phot.*, **34**, 15 (1935); *C.*, **1935**, I, 3752.

299. Y. Mizuno, M. Nishimura, *J. Pharmac. Soc. Japan*, **68**, 54 (1948); *C. A.*, **44**, 331 (1950).

300. T. Ogata, *J. Soc. Sci. Phot. Japan*, **13**, 24 (1950); *C. A.*, **46**, 6531 (1952).

301. Y. Hishiki, *Repts. Sci. Research Inst. (Japan)*, **28**, 405 (1952); *C. A.*, **47**, 11053 (1953).

302. Y. Hihio, Y. Chifu, *Repts. Sci. Research Inst. (Japan)*, **25**, 227 (1949); *C. A.*, **45**, 2342 (1951).

303. И. Мидзуно, Танабэ, Якугаку дзасси (*J. Pharmac. Soc. Japan*), **73**, 227 (1953); РЖХим., **1955**, 45907.

304. L. G. S. Brooker, *J. Opt. Soc. Amer.*, **23**, 216 (1933).

305. F. M. Намер, R. J. Rathbone, B. S. Winton, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1434.

306. Англ. пат. 629106; *C. A.*, **44**, 7688 (1950).

307. F. M. Намер; R. J. Rathbone, B. S. Winton, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1872.

308. J. D. Kendall, J. R. Major, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 690.

309. Ам. пат. 2397013; *C. A.*, **40**, 3350 (1946).

310. Г. Дзено, Якугаку дзасси (*J. Pharmac. Soc. Japan*), **73**, 298 (1953); РЖХим., **1955**, 37335.

311. И. Мидзуно, Танабэ, Якугаку дзасси (*J. Pharmac. Soc. Japan*), **73**, 325 (1953); РЖХим., **1955**, 45909.

312. Танабэ, И. Мидзуно, Якугаку дзасси. (*J. Pharmac. Soc. Japan*), **73**, 240 (1953); РЖХим., **1955**, 45911.

313. Танабэ, Якугаку дзасси (*J. Pharmac. Soc. Japan*), **73**, 855 (1953); РЖХим., **1956**, 886.

314. Танабэ, Якугаку дзасси (*J. Pharmac. Soc. Japan*), **74**, 162 (1954); РЖХим., **1956**, 58103.

315. Танабэ, Якугаку дзасси, (*J. Pharmac. Soc. Japan*), **73**, 972 (1953); РЖХим., **1956**, 58101.

316. Танабэ, Якугаку дзасси (*J. Pharmac. Soc. Japan*), **73**, 860 (1953); РЖХим., **1956**, 78187.

317. Танабэ, Якугаку дзасси (*J. Pharmac. Soc. Japan*), **74**, 98 (1954); РЖХим., **1956**, 58102.

318. H. L. Lavigé, P. Collet, Ам. пат. 2708669; РЖХим., **1956**, 59553.

319. Франц. пат. 1115402; РЖХим., **1958**, 44460.

320. L. G. S. Brooker, L. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 67 (1937).

321. L. G. S. Brooker, L. A. Smith, Ам. пат. 2108845; *C.*, **1936**, II, 3296.

322. Ам. пат. 2430295; *C. A.*, **42**, 2530 (1948).

323. Ам. пат. 2442710; *C. A.*, **42**, 5787 (1948).

324. З. П. Сытник, Л. Д. Жилина, Авт. свид. СССР 113692; РЖХим., **1960**, 66719.

325. Пат. ФРГ 922124, РЖХим., **1957**, 75529.

326. Ам. пат. 2440119; *C. A.*, **42**, 7182 (1948).

327. Ам. пат. 2476525; *C. A.*, **44**, 6316 (1950).

328. Ам. пат. 2500112; *C. A.*, **44**, 5741 (1950).

329. Канад. пат. 517582; РЖХим., **1958**, 2430.

330. Ам. пат. 2504468; *C. A.*, **44**, 9283 (1950).

331. Ам. пат. 2535992; *C. A.*, **45**, 4157 (1951).

332. И. И. Левкоев, З. П. Сытник, С. В. Натансон, *Усп. научн. фотогр.*, **2**, 11 (1954).

333. М. В. Дейчмейстер, И. И. Левкоев, Э. Б. Лифшиц, *ЖОХ*, **27**, 202 (1957).

334. K. Fuchs, E. Graiauig, *Ber.*, **61**, 57 (1928).

335. Англ. пат. 447109; *C.*, **1936**, II, 3048.

336. Англ. пат. 447038; *C.*, **1936**, II, 2997.

337. N. I. Fisher, F. M. Намер, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 907.

338. J. D. Kendall, D. J. Fgy, Ам. пат. 2394067, *C.*, **40**, 2400 (1946).

339. Ам. пат. 2616409; РЖХим., **1954**, 40475.

340. F. M. Намер, *J. Chem. Soc.*, **125**, 1348 (1924).

341. M. Katayana, *J. Pharmac. Soc. Japan*, **69**, 240 (1949); *C. A.*, **44**, 1987 (1950).

342. Англ. пат. 571025; *C. A.*, **40**, 7024 (1946).

343. E. Rosenthaler, *Ber.*, **57**, 1291 (1924).

344. E. Rosenthaler, *J. prakt. Chem.*, **107**, [2], 232 (1924).

345. J. E. Humpries, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 374.

346. E. König, H. Bügen, *J. prakt. Chem.*, **146**, 119 (1936).

347. M. Seyhan, *Ber.*, **86**, 572 (1953).

348. H. Wahl, M. Th. Le Bris, *Teintex*, **21**, 786 (1956).

349. R. Witzinger, A. Atakan, *Helv. chim. acta*, **39**, 1330 (1956).

350. Г. Т. Пилюгин, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 512.  
 351. Г. Т. Пилюгин, Там же, 1953, 1068.  
 352. Г. Т. Пилюгин Там же, 1952, 520.  
 353. Г. Т. Пилюгин, Там же, 1952, 736.  
 354. Г. Т. Пилюгин, Е. П. Опанасенко, С. В. Шинкоренко, Наук. зап. Черніг. ун-ту, сер. хім., 33, 70 (1959).  
 355. Г. Т. Пилюгин, И. Н. Чернюк, ЖОХ, 30, 4038 (1960).  
 356. Г. Т. Пилюгин, С. В. Шинкоренко, ЖОХ, 28, 1320 (1958).  
 357. Г. Т. Пилюгин, С. В. Шинкоренко, ЖОХ, 30, 1656 (1960).  
 358. Г. Т. Пилюгин, Е. П. Опанасенко, Наук. зап. Черніг. ун-ту, сер. хім., 17, 53 (1955).  
 359. Г. Т. Пилюгин, Е. П. Опанасенко, ЖОХ, 29, 3065 (1959).  
 360. Г. Т. Пилюгин, С. В. Шинкоренко, ЖОХ, 29, 2760 (1959).  
 361. Г. Т. Пилюгин, С. В. Шинкоренко, ЖОХ, 28, 1313 (1958).  
 362. А. Наптш, М. Каль, Ber., 32, 3109 (1899).  
 363. J. C. Aston, R. A. Lassalle, J. Am. Chem. Soc., 56, 426 (1934).  
 364. A. Claus, H. Howitz, J. prakt. Chem., 43 [2], 505 (1891).  
 365. H. Lempert, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1934, 1419.  
 366. J. P. Sakhela, W. H. Stafford, Там же, 1959, 1579.  
 367. А. М. Симонов, ЖОХ, 20, 320 (1950).  
 368. С. М. Наггіс, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales (Australia) 85, 138 (1952); C. A., 47, 1525 (1953).  
 369. Пат. ФРГ 9565540; РЖХим., 1959, 9363.  
 370. Р. Кримхольц, H. Watzek, Mikrochemie, 19, 55 (1955).  
 371. Д. П. Белоцкий, Б. М. Гуцуляк, Н. П. Навальковский, Ж. неорг. химии, 4, 2772 (1959).  
 372. Д. П. Белоцкий, Б. М. Гуцуляк, Укр. хим. ж., 26, 168 (1960).  
 373. F. Kröhnke, J. Vogt, Ber., 86, 1132 (1953).  
 374. F. Kröhnke, Ber., 87, 1126 (1954).  
 375. F. Kröhnke, Ber., 88, 851 (1955).  
 376. F. Kröhnke, Ber., 88, 863 (1955).  
 377. Д. З. Завельский Л. А. Лишинская, ЖОХ, 28, 2560 (1958).  
 378. F. Kröhnke, J. prakt. Chem., 6, [4], 235 (1958).  
 379. A. H. Blatt, N. Gross, J. Am. Chem. Soc., 77, 5424 (1955).  
 380. F. M. Hamer, J. Chem. Soc., 1956, 1642.  
 381. A. Vilsmeier, Пат. ФРГ 1021854; РЖХим., 1959, 54358.  
 382. И. Б. Симон, Сб. статей по общ. химии, АН СССР, М.—Л., 1953, 1, 672.  
 383. Герм. пат. 661804; С., 1938, 11, 3160.  
 384. К. Мепзл, Пат. ФРГ 953170; РЖХим., 1958, 2222.  
 385. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, В. М. Родионов, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 228.  
 386. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Там же, 1949, 190.  
 387. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Там же, 1949, 274.  
 388. C. G. Raison, J. Chem. Soc., 1949, 2070.  
 389. C. G. Raison, Nature, 163, 485 (1949).  
 390. Ам. пат. 2152047; С., 1939, II, 3603.  
 391. Герм. пат. 655882; С., 1938, I, 3882.  
 392. Англ. пат. 493592; С., 1939, I, 3259.  
 393. Англ. пат. 636353; С. А., 44, 7886 (1950).  
 394. Ам. пат. 2517526; С. А., 45, 2511 (1951).  
 395. Ам. пат. 2744902; РЖХим., 1958, 12275.  
 396. N. Stas, M. R. Labiguere, Ind. chim. belge, 18, 822 (1953).  
 397. G. Domagk, Deutsche med. Wochschr., 61, 829 (1935).  
 398. Англ. пат. 512468; С., 1940, I, 3427.  
 399. Дат. пат. 72134; С. А., 45, 6351 (1951).  
 400. Ам. пат. 2569326; С. А., 46, 9577 (1952).  
 401. Ам. пат. 2484420; С. А., 44, 6197 (1950).  
 402. R. N. Bhatt, T. N. Mehta, V. B. Thomas, J. Sci. and Ind. Research (India), 4, 771 (1946); С. А., 40, 7636 (1946).  
 403. Ам. пат. 2498875; С. А., 44, 7562 (1950).  
 404. Ам. пат. 2526417; С. А., 45, 2511 (1951).  
 405. Англ. пат. 508523; С., 1940, I, 1750.  
 406. Ам. пат. 2501602; С. А., 44, 4665 (1950).  
 407. Ам. пат. 2550449; С. А., 45, 5545 (1951).  
 408. Ам. пат. 2647866; С. А., 47, 10383 (1953).  
 409. Ам. пат. 2648628; С. А., 47, 10383 (1953).  
 410. Австрійск. пат. 148475; С., 1937, I, 4128.  
 411. Чех. пат. 53432; С., 1937, I, 4128.  
 412. Франц. пат. 781812; С., 1936, I, 1053.

413. G. Domagk, Deutsche med. Wochschr., **61**, 829 (1935).  
 414. Герм. пат. 663586; С., 1938, 11, 2792.  
 415. Ам. пат. 2512789; С. А., **44**, 10739 (1950).  
 416. Ам. пат. 2566132; С. А., **46**, 5091 (1952).  
 417. H. J. Barber, M. B. Green, J. Appl. Chem., **4**, 115 (1954).  
 418. Англ. пат. 745956; РЖХим., **1956**, 58180.  
 419. M. Babs, H. O. J. Collier, W. C. Austin, M. D. Potter, E. P. Taylor, J. Pharmacy, Pharmacol., **8**, 110 (1956).  
 420. P. Trotter, Lancet, **270**, 1042 (1956).  
 421. N. G. Fowler, B. V. Jones, Veterin Rec., **69**, 387 (1957).  
 422. G. G. Burges, Austral. J. Pharmacy (N. S.), **40**, 32 (1952); С., 1960, 2959.  
 423. W. C. Austin, M. D. Potter, E. P. Taylor, J. Chem. Soc., **1958**, 1489.  
 424. Англ. пат. 794043; РЖХим., **1959**, 46926.  
 425. A. E. R. Taylor, R. J. Terry, D. G. Godfrey, Brit. J. Pharmacol. and Chemotherapy, **11**, 71 (1956).  
 426. F. H. S. Curd, D. G. Davey, Nature, **163**, 89 (1949).  
 427. J. Robson, J. K. H. Wilde, Brit. Veterin J., **110**, 459 (1954).  
 428. J. M. Smith, Ann Trop. Med. a. Parasitol., **52**, 391 (1958).  
 429. R. N. T. W. Fiennes, Brit. Veterin. J., **109**, 280 (1953).  
 430. Англ. пат. 634818; С. А., **44**, 7889 (1950).  
 431. V. Puccini, F. L. Muzio, G. Gianubilo, Veterin Ital., **7**, 496 (1956).  
 432. D. Bovet, S. Courvoisier, R. Ducrot, R. Horclos, С. р., 223, 597 (1946).  
 433. A. P. Grey, W. L. Archer, D. C. Schlieper, E. E. Spinner, C. J. Cavallito, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3536 (1955).  
 434. Ам. пат. 2532744; С. А., **45**, 2802 (1951).  
 435. Г. Т. Пилюгин, А. С. Бабенко, Е. П. Опанасенко, Авт. свид. СССР 117777, Бюлл. изобр., **1959**, № 3, 50.  
 436. Швейц. пат. 188325; С., 1937, II, 2079.  
 437. См. ссылку <sup>104</sup>, стр. 1342.  
 438. Франц. пат. 836369; С., 1939, I, 3674.  
 439. Австр. пат. 141488; С., 1935, II, 1617.  
 440. Франц. пат. 775578; С., 1935, II, 1617.  
 441. Ам. пат. 2395879; С. А., **40**, 3066 (1946).  
 442. Ам. пат. 2443136; С. А., **42**, 6685 (1948).  
 443. Ам. пат. 2464785; С. А., **43**, 7845 (1949).  
 444. Пат. ФРГ 958684; РЖХим., **1959**, 28543.  
 445. Пат. ГДР 759256; РЖХим., **1959**, 50643.  
 446. Н. С. Докукинин, Я. Б. Штейнберг, Ж. ВХО им. Менделеева, **5**, 239 (1960).  
 447. S. Hünig, H. Wergel, Lieb. Ann., **628**, 46 (1959).  
 448. Ам. пат. 2893816; РЖХим., **1960**, 78361.  
 449. И. С. Иоффе, Н. А. Селезнева, ЖХО, **30**, 91 (1960).  
 450. D. C. Hetherington, Stain Technol., **11**, 153 (1936).  
 451. T. H. Schiebler, Naturwiss., **45**, 214 (1958).  
 452. М. А. Константинова-Шлезингер, Люминесцентный анализ, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 269, 271, 281.  
 453. J. Dufrenoü, Ann. Inst. Pasteur, **83**, 396 (1953); РЖБиол., **1954**, 32680.  
 454. A. Bachem J. Am. Pharm. Assoc., **40**, 296 (1951).  
 455. D. W. McKinstry, Там же, **38**, 146 (1949).  
 456. S. Ohashi, H. Moriyama, A. Nukada, Igaku to Seibutsugaku (Med and Biol.), **10**, 138 (1947); С. А., **47**, 2265 (1953).  
 457. S. Ohashi, H. Moriyama, A. Nukada, Igaku to Seibutsugaku (Med. and Biol.), **10**, 273 (1947); С. А., **47**, 2265 (1953).  
 458. A. D. Welch, L. Peters, E. Bueding, A. D. Valk мл., A. Higashi, Science, **105**, 486 (1947).  
 459. L. Peters, E. Bueding, A. D. Valk мл., A. Higashi, A. D. Welch, J. Pharm. Exptl. Therap., **95**, 212 (1949).  
 460. L. Peters, A. D. Welch, A. Higashi, Там же, **96**, 460 (1949).  
 461. L. Peters, Ann. N.—Y. Acad. Sci., **50**, 117 (1948).  
 462. D. R. Hales, A. D. Welch, J. Pharm. Exptl. Therap., **107**, 310 (1953).  
 463. J. K. Weston, P. E. Thompson, J. W. Reinertson, R. A. Fisker, T. F. Reutner, Там же, **107**, 315 (1953).  
 464. C. T. Bahner, E. S. Pace, R. Prevost, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3407 (1951).  
 465. M. R. Lewis, B. Hughes, C. T. Bahner, A. L. Bates, Growth, **19**, 1 (1955).  
 466. B. Hughes, A. L. Bates, C. T. Bahner, M. R. Lewis, Proc. Soc. Exptl. Biol. and Med., **88**, 230 (1955).  
 467. C. T. Bahner, Cancer Res., **15**, 588 (1955).  
 468. M. R. Lewis, B. Hughes, A. L. Bates, Growth, **19**, 323 (1955).  
 469. R. Latarjet, Compt. rend. soc. biol., **142**, 453 (1948).  
 470. T. Constantin, Там же, **143**, 131 (1949).

471. H. R. Schinz, H. F. Niggli, Strahlentherapie, **90**, 345 (1953);  
 472. Япон. пат. 180845; C. A., **46**, 3708 (1952).  
 473. Япон. пат. 181501; C. A., **46**, 1701 (1952).  
 474. T. Ogata, M. Shingu, Proc. Japan Acad., **25**, 22 (1950); C. A., **46**, 5146 (1952).  
 475. E. Bataglia, Caryologia, **2**, 223 (1950); C. A., **45**, 2065 (1951).  
 476. K. Kimura, N. Ohto, Bull. Pharm. Research Inst. Osaka Med. Coll., **1**, 10 (1951);  
     C. A., **47**, 12736 (1953).  
 477. K. Ito, S. Sugano, Bull. Pharm. Research Inst. Japan, No 2, 36 (1931); C. A.,  
     **47**, 10611 (1953).  
 478. A. G. Norman, R. L. Weintraub, First symposium on chemical-biological correlation, National Academy of Science-National Research Council, Washington, D. C. 1951, Publ. 206, стр. 55.  
 479. Y. Hirshberg, New Scientist, **7**, 1423 (1960); РЖХим., **1961**, 3, 582.  
 480. Y. Hirshberg, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2304 (1956).  
 481. Ам. пат. 2731301; РЖХим., **1957**, 17121.  
 482. А. К. Бабко, Е. В. Васильева, Ж. аналит. химии, **2**, 159 (1947).  
 483. Е. В. Васильева, Там же, **2**, 167 (1947).  
 484. Г. Т. Пилюгин, О. С. Бабенко, Е. П. Опанасенко, Наук. зап. Чернів.  
     ун-ту, сер. хім., **33**, 97 (1959).  
 485. Г. Т. Пилюгин, А. С. Бабенко, Е. П. Опанасенко, Авт. свид. СССР  
     108758; Бюлл. изобр., **1957**, № 9, 86.  
 486. T. Ogata, T. Isa, Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), **21**, 631 (1942);  
     C. A., **46**, 7955 (1952).  
 487. P. Krumholz, E. Krumholz, Mikrochemie, **19**, 13, 47 (1935).  
 488. M. R. J. Salton, A. E. Alexander, Research (London), **2**, 247 (1949).  
 489. M. L. Nichols, B. H. Kindt, Annal. Chem., **22**, 785 (1950).  
 490. А. И. Киприанов, Г. Т. Пилюгин, Учен. зап. Харкв. унів. **10**, 91 (1937).  
 491. N. I. Fisher, F. M. Hamer, Proc. Roy. Soc. London A, **154**, 703 (1936).  
 492. B. Beilenson, N. I. Fisher, F. M. Hamer, Там же, A **163**, 138 (1937).  
 493. F. M. Hamer, J. Chem. Soc., **1956**, 1480.  
 494. L. G. S. Brooker, и др., J. Am. Chem. Soc., **62**, 1116 (1940).  
 495. L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, W. W. Williams, Там же, **64**, 199 (1942).  
 496. L. G. S. Brooker, Rev. modern. Phys., **14**, 275 (1942).  
 497. L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1869 (1945).  
 498. L. G. S. Brooker, F. L. White, R. H. Sprague, S. G. Dent, мл., G. Van  
     Zandt, Chem. Revs., **41**, 325 (1947).  
 499. Т. Фэрстэр, Усп. химии, **9**, 71 (1940).  
 500. А. И. Киприанов, Электронная теория в органической химии, Изд. АН УССР,  
     Киев, 1949, стр. 147—171.  
 501. В. А. Измайльский, Хим. наука и пром., **3**, 232 (1958).  
 502. H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, **31**, 1441 (1948).  
 503. K. Shibaata, Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 105 (1953); РЖХим., **1955**, 45277.  
 504. H. Kuhn, Angew. Chem., **71**, 93 (1959).  
 505. Л. А. Боровинский, Оптика и спектроскопия, **8**, 191 (1960).  
 506. У. Козман, Введение в квантовую химию, ИЛ, М. 1960, стр. 506—520.

Черновицкий гос. университет  
 кафедра органической химии