

547,833

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА, ИССЛЕДОВАНИЯ
И ПРИМЕНЕНИЯ ХИНОЛИНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

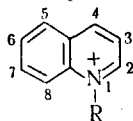
Г. Т. Пилюгин и Б. М. Гуцуляк

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 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 сенсibilизаторов фотоэмульсий, 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, гипотензивные и ганглоблокирующие свойства, вследствие чего среди них найден ряд весьма ценных веществ.

Четвертичные соли хинолиния, благодаря наличию электрофильного атома азота в ядре и понижению вследствие этого электронной плотности у атомов углерода, являются хорошими моделями для изучения реакций нуклеофильного характера, которые протекают с ними довольно легко. Хинальдининовые и лепидининовые 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.

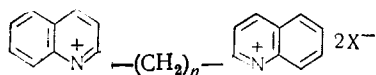
Красители — цианины являются хорошими моделями для изучения взаимозависимости между строением и окраской и обладают интересными фотоэлектрическими свойствами¹. Хинолиниевые соединения находят также применение в качестве поверхностно-активных веществ и аналитических реактивов.

В настоящем обзоре более подробно рассмотрены работы последних 25—30 лет, так как именно в эти годы были проведены наиболее интересные исследования в области хинолиниевых соединений. Некоторые вопросы, которые нашли достаточное отражение в других обзорах, 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-метилхинолиниййодид впервые получил Вильямс² нагреванием йодистого метила с хинолином. Аналогично были получены галогениды N-метилхинальдиния и N-метиллепидиния^{3,4}. 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, Деккер⁵, применив в качестве алкилирующего средства диметилсульфат, получил 8-нитрохинолиниевую соль. Арилалкилгалогениды с атомом галоида в алкильной цепи тоже взаимодействуют с хинолинами, образуя четвертичные соли.

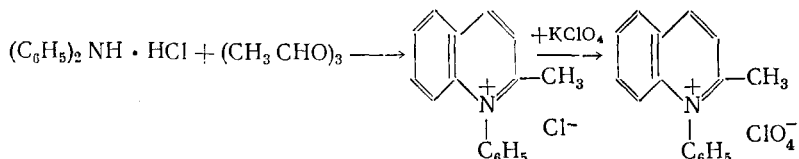
В настоящее время известно значительное число замещенных четвертичных солей хинолиния, его гомологов и производных. Имеется много вариантов проведения этой реакции как в присутствии растворителя (эфир, спирты, бензол, нитробензол и др.), так и без него. В качестве алкилирующих средств применяются галоидалкилы и аралкилы, а также алкильные эфиры серной или различных ароматических сульфокислот. В случае применения дигалоидпроизводных алкилов образуются двучетвертичные соли⁶⁻⁸.



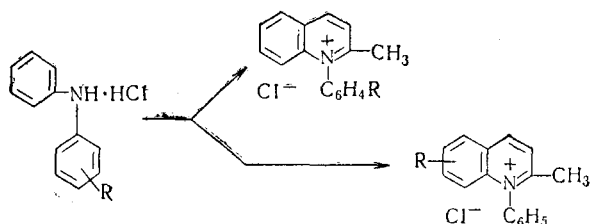
Кинетику реакции алкилирования хинолина галоидными алкилами впервые изучал Меншуткин⁹. Винклер и Хиншелвуд¹⁰, используя методику Меншуткина, исследовали скорость реакции между хинолином и йодистым метилом в растворе бензола. Позже было изучено¹¹ влияние алкила, галогена, а также гетероциклического основания на скорость образования четвертичных солей. Опыты проводили с эквимольными 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 хинолиния¹². Галоидарилы и арильные эфиры ароматических сульфокислот не образуют четвертичных солей при нагревании с хинолином и его производными ввиду их малой

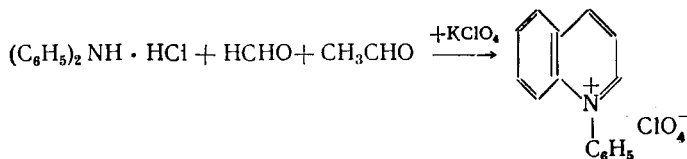
реакционной способности. Это было одной из причин отсутствия до недавнего времени как подобных четвертичных солей, так и их производных с арильными радикалами у гетероатома азота. Пилюгин и Крайнер^{13, 14}, применив реакцию Дёбнера—Миллера к диариламинам, разработали общий метод получения N-арилхинальдиниевых 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 веществ¹⁵.

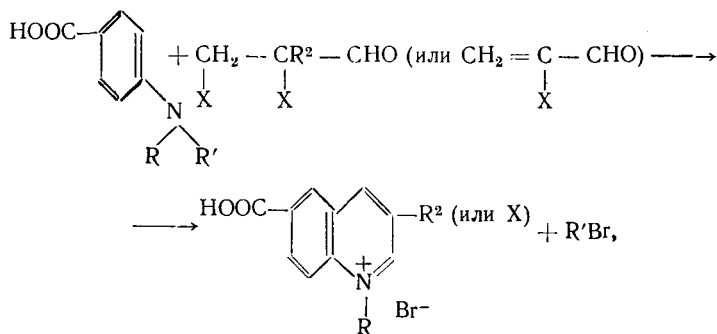


Однако в подавляющем большинстве был выделен только один из двух возможных изомеров. В дальнейшем было показано¹⁶, что вторичные ариламины в кислой среде взаимодействуют с простыми виниловыми эфирами, при этом тоже образуются N-арилчетвертичные соли хинальдиния. Замена паральдегида винилбутиловым эфиром значительно сокращает время проведения реакции и повышает выход четвертичных солей хинальдиния. Возможно также применение ацеталь в этой реакции¹⁷, 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-арилхинолиния¹⁸. Известен также метод синтеза N-фенилхинальдиния путем нагревания дифениламина в растворе изобутилового спирта с изобутилатом натрия с последующим нагреванием реакционной смеси в кислом растворе¹⁷. В качестве конденсирующих средств для синтеза четвертичных солей хинальдиния циклизацией вторичных ариламинов с уксусным альдегидом, паральдегидом, альдолом или кротоновым альдегидом в растворе безводного спирта предложены FeCl_3 и ZnCl_2 ¹⁹. Жирноароматические амины, например этиланилин, при взаимодействии с паральдегидом образуют четвертичные соли N-алкилхинальдиния. Применив реакцию Бейера²⁰ к вторичным аминам, Пилюгин и Гуцуляк синтезировали ряд N-арилзамещенных четвертичных солей лепидиния^{21–25}. Получение некоторых ариллепидиниевых солей описано в патентной литературе^{26, 27}. Введя в реакцию вместо ацетона метилэтилкетон, Ардашев и Тертов²⁸ получили 1-фенил-3-метиллепидинийперхлорат. При замене ацетона уксусным альдегидом можно получить N-арилхинолиниевую соль²⁹.



β -Оксипропионовый альдегид с дифениламином в присутствии нитробензола и серной кислоты также образует N-фенилхинолиний, выделенный в виде перхлората³⁰.

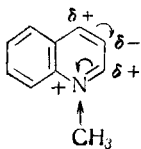
Непредельные карбонилсодержащие соединения при взаимодействии с диарилами образуют N-арилзамещенные четвертичные соли хинолиния и его гомологов^{26, 27, 31}. Взаимодействие вторичных гетероцилических аминов с карбонилсодержащими соединениями также приводит к образованию производных хинолиния^{26, 32}. Замена альдегидов метилвинилкетонem приводит к образованию соответствующих лепидиниевых солей. Вейганд с сотрудниками^{33, 34} разработали интересный метод получения четвертичных солей 3-замещенных хинолинкарбоновых кислот кипячением в диоксане галоидальдегидов с N-замещенными аминокислотами. Реакцию можно представить в общем виде следующим уравнением:



где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Br}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Br}$.
О синтезе N-арилхинолиниевых солей см. также³⁵⁻⁴¹.

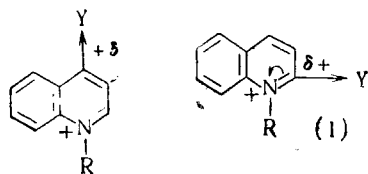
III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ ХИНОЛИНИЯ

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 хинолиниевых ядер электроноакцепторных групп: $-\text{J}$, $-\text{SR}$, $-\text{OAr}$, $-\text{CN}$ реакции нуклеофильного заме-

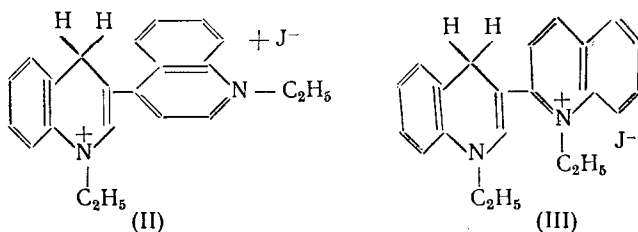
щения протекают более легко с отщеплением вышеуказанных групп (сравнительно с незамещенными), что объясняется увеличением положительного заряда на 2 и 4 углеродном атоме.



где $Y = -J, -SR, -OAg, -CN$.

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) ⁴⁵⁻⁴⁷



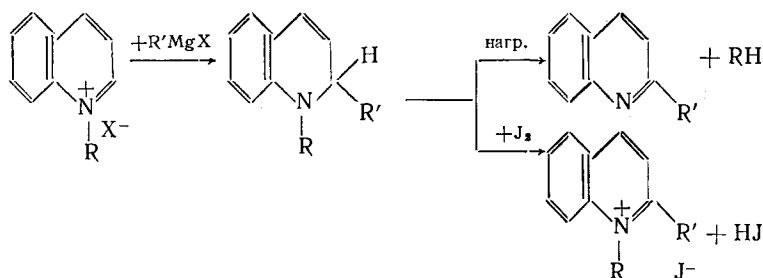
1. Реакции присоединения

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 ⁴⁸ 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 ⁴⁹, которые трудно выделить при восстановлении $Na_2S_2O_4$.

Майо и Ригби ⁵⁰, восстанавливая 1-метилхинолон в эфире действием $LiAlH_4$, получили 1-метилхинолиний, идентифицированный в виде хлороплатината. Однако позже было показано ⁵¹, 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 ⁵²; на основании химических свойств (устойчивость к кислотам) и УФ-спектра ему было приписано строение 1,4-дигидропроизводного.

При более энергичном восстановлении хинолиниевых соединений присоединяются 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 внимание⁵³⁻⁵⁷.

б. *Присоединение других агентов. Присоединение в положении 2.* Фрейнд⁵⁸⁻⁵⁹ изучал действие CH_3MgBr и $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ на N-метилхинолиниййодид. 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 Джефри⁶⁰ в 1954 г. более детально исследовали реакцию взаимодействия металлоорганических соединений с хинолиниевыми солями. Было показано, что метил-, этил-, пропил-, бутилмагниййодиды 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 получают при окислении дигидропродуктов иодом в спиртовом растворе:

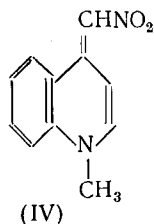


Эти же авторы впервые изучили взаимодействие четвертичных солей хинолина с диалкилкадмием.

Пиперидин при кипячении с водным раствором четвертичной соли хинолиния образует продукт присоединения⁶¹ в положении 2.

в. *Присоединение в положении 3.* ω -Хлорацетофенон, реагируя с четвертичными солями в спиртовом растворе щелочи, образует 3-фен-ацилпроизводные⁶².

г. *Присоединение в положении 4.* Взаимодействие солей хинолиния с нитрометаном изучали Леонард и сотрудники⁶³, которые нашли, что продукт реакции, вопреки утверждениям Кауфмана⁶⁴, имеет строение (IV):



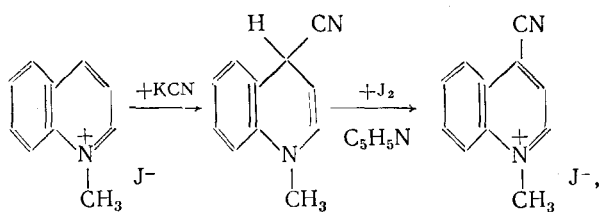
Это было доказано восстановлением (IV) над никелем Ренея до амина, бензоильное производное которого оказалось идентичным бензоильному производному 1-метил-4-аминометилтетрагидрохинолина, полученному исходя из 1-метил-4-циандигидрохинолина. Нитрометан присоединяется и к N-метилхинальданиййодиду, однако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

Малонитрил и циануксусный эфир, подобно нитрометану, присоединяются к хинолиниевым соединениям в положение 4 (V) ⁶⁵:



где $X=Y=CN$; $X=COOC_2H_5$; $Y=CN$. Так, при конденсации N-(2,4-дихлорбензил)-хинолинийбромидом с динитрилом малоновой кислоты — N-(2,4-дихлорбензил)-1,4-дигидро-4-дицианометилехинолин был получен с 90%-ным выходом ⁶². Эфир циануксусной кислоты в этих условиях образует N-(2,4-дихлорбензил)-4-карбозтоксидицианметилехинолин. Леонард и Фостер ⁶⁶ установили, что при взаимодействии N-метилхинолиниййодида с фенилацетонитрилом образуется 1-метил-4(-цианобензил)-1,4-дигидрохинолин, а не $o\text{-CH}_3\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ или 1-метил-2(α -цианобензил)-1,2-дигидрохинолин, как допускал ранее Кауфман ⁶⁴ для продукта конденсации N-метилхинальданиййсульфата с фенилацетонитрилом.

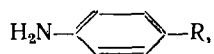
Хинолиниевые соли с цианистым калием образуют 1,4-продукты присоединения



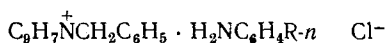
которые под действием иода в присутствии пиридина превращаются в четвертичные соли ⁶⁷.

д. *Присоединение с образованием аддуктов.* Четвертичные соли хинолиния склонны к образованию окрашенных аддуктов с ароматическими диаминами и фенолами ⁶⁸⁻⁷⁰. Измаильский и Солодков ⁷¹ показали, что хинолиниевые соединения образуют со вторичными и третичными моноаминами 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 ⁷² наблюдали образование веществ красного цвета при взаимодействии N-бензилхинолинийхлорида с анилином, *p*-толуидином, дифениламино, *p*-нитроанилином, пиперидином, но неправильно приписали им строение полиме-

тиновых красителей. Вомпе⁷³ исследовал реакцию взаимодействия N-бензилхинолинийхлорида с первичными аминами формулы:



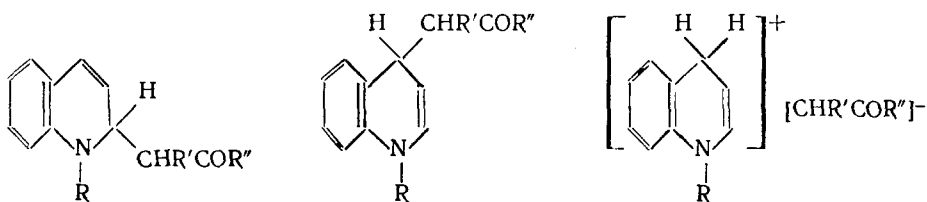
где R = CH₃, Cl, Br, J, NO₂, OCH₃, OC₂H₅. Во всех случаях были получены соединения общей формулы:



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^{74, 75}. Позже⁷⁶ были изучены оптические свойства комплексов: 2-*p*-диметиламиностирилхиолин + этил-2-стирилхиолиниййодид и др. и высказано предположение о существовании здесь особого вида π -электронной связи *экзо-связи*, отличающейся от обычной π -связи отсутствием сопутствующей σ -связи.

Кренке и Фогт⁶¹ показали, что ониевые соли хинолиния образуют аддукты с метил- или метиленкетонами. Из трех возможных структур аддукта:



более вероятна последняя. При окислении аддуктов действием AgNO_3 , бензохинона или *p*-нитрозодиметиланилина образуются 4-ацетонилиден- или, соответственно, 4-бензаль-1,4-дигидрохинолины. В случае применения в качестве окислителя KMnO_4 образуются 2-ацетонилиден- или 2-бензаль-1,2-дигидрохинолины⁷⁷. Действие брома на аддукты в мягких условиях приводит к образованию 3-бромзамещенных хинолиниевых солей.

2. Реакции замещения

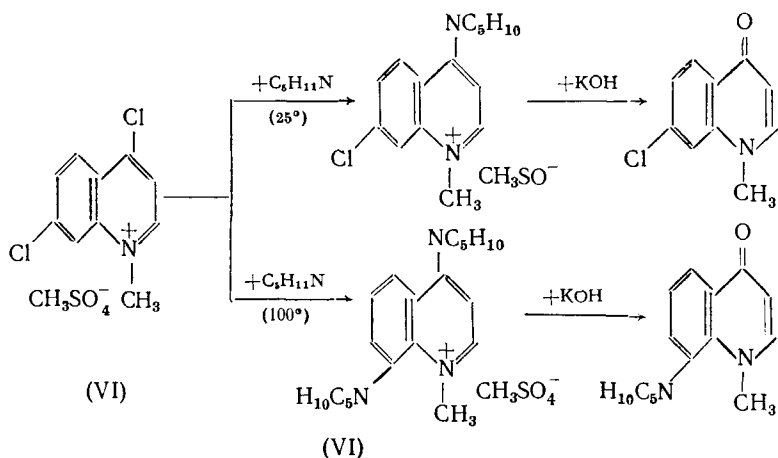
Реакции непосредственного нитрования, сульфирования и галогенирования четвертичных солей хинолиния почти совсем не изучены. Это объясняется тем, что необходимые группы (NO₂, SO₃H, галоид и пр.) вводятся или в третичное основание (хиолин) перед превращением его в четвертичную соль, или еще раньше — в ядро ароматического амина (или соединения, которое затем превращается в амин) до превращения его в хиолин. 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-этилхиолина приводит к 5-нитропроизводному⁷⁸.

Атомы галоидов в четвертичных солях хиолина, 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 сенсibilизаторы фотоэмульсий, или промежуточные продукты, из которых можно получить цианиновые красители. Поэтому этот тип реакции более изучен.

Атом иода в положении 2 солей хиолина легко замещается в присутствии триэтиламина на различные тиоэфирные группы⁷⁹.

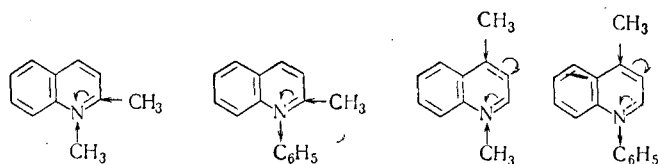
4-Галоидхиолиновые соединения использовались для определения строения изоцианинов⁸⁰, а 2-иод- и 2-алкилмеркаптохиолиновые соли широко применяются для синтеза псевдоцианинов. Гидролиз 1-метил-4,7-дихлорхиолинийметосульфата водной щелочью приводит к смеси 4,7-дихлор-1-метил-2-хинолона и 7-хлор-1-метил-4-хинолона⁸¹. Эта же соль в виде иодида не образует хинолонов при окислении⁸². Реакция с жирными и ароматическими аминами и их хлоргидратами⁸¹ приводит к замещению 4-хлора на амино-группу уже при комнатной температуре, а при повышенной температуре происходит замещение хлора и в положении 7.



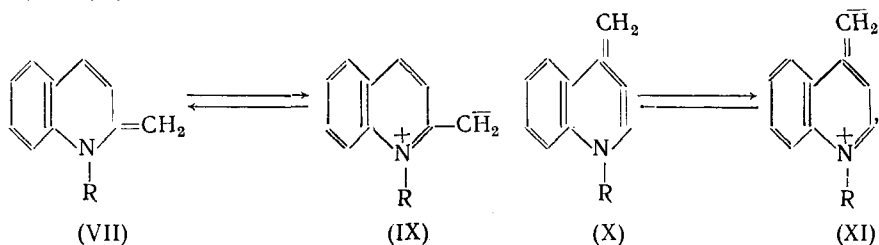
При взаимодействии (VI) с дихлоргидратом 4-амино-2-диэтиламино-метилфенола получена четвертичная соль «амодиахина» (VII), известного антималярийного препарата.

4-Алкоксизамещенные четвертичные соли хиолина при кипячении со спиртом в присутствии триэтиламина могут обменивать радикал алкокси-группы на радикал спирта⁸³.

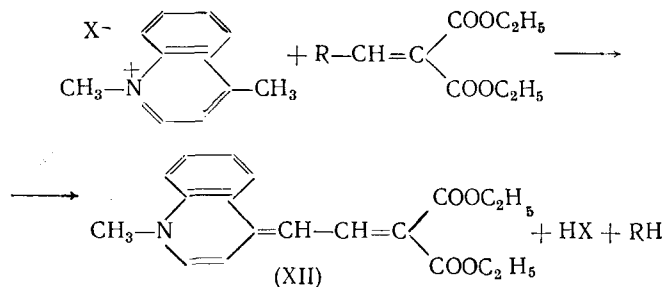
Реакции замещения у метильных групп в положениях 2 и 4. Водородные атомы метильных групп в 2- и 4-положениях солей хиолина обладают повышенной подвижностью, они способны замещаться на различные группы; при более длинных алкильных цепях подвижностью обладают водородные атомы при α -углеродных атомах. 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):



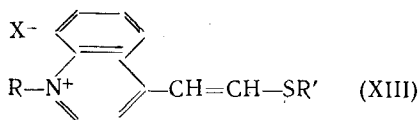
которые удалось выделить при низких температурах⁸⁴. Соединения VIII и X могут быть представлены в виде биполярных ионов (IX) и (XI) и бетаинов, являющихся типичными нуклеофильными реагентами. В связи с этим Хархаров⁸⁵ предложил расширенную формулировку правила А. Е. Порай-Кошица⁸⁶, характеризующую активность метильной группы. Соли хинальдиния и лепидиния реагируют с алкилиденмалоновыми эфирами, образуя соответствующие 4-метилен-1,4-дигидрохинолиновые производные (XII)^{87, 88},



где $R = OH, OAlk, HNAr$.

Эти же соли в виде толуолсульфонатов взаимодействуют с ацеталем β -этилтиоакролеина с образованием 1-метил-4-(2)- ω -этилтиобутадиенил-хинолиния⁸⁹. Кетометиленовые соединения, содержащие тиоэфирную группировку, вступают в реакцию с лепидиниевыми и с хинальдиниевыми солями, образуя соединения, применяемые в качестве промежуточных продуктов цианиновых красителей⁹⁰.

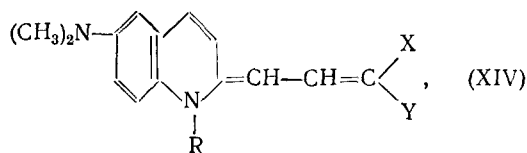
При взаимодействии четвертичных солей лепидиния с эфиром три-ортомуравьиной кислоты образуются соединения типа (VIII)⁹¹.



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

ные триметинцианины^{92,93}. При галоидировании солей хинальдиния и лепидиния все три водородных атома в активной метильной группе замещаются на галоид^{94,95}.

По активной метильной группе N-метилхинальдинийиодида присоединяются нитроолефины^{96,97}. 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)^{98,99}.

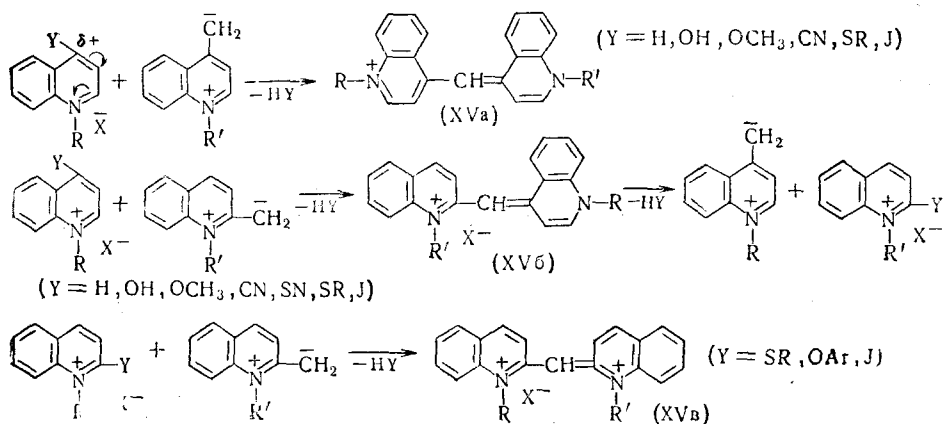


где $R = CH_3$, $X = OCH_3$, $Y = COOC_2H_5$; $R = C_2H_5$, $X = COCH_3$, $Y = COOC_2H_5$; $R = CH_3$, $X = COCH_3$, $Y = COCH_3$.

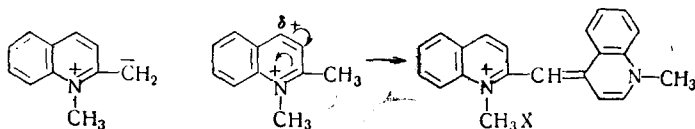
3. Реакции с образованием хинолиниевых красителей

Хиноцианиновые красители. Из всех превращений четвертичных солей хинальдиния, реакции, приводящие к образованию цианиновых красителей, изучены лучше всего, вследствие применения последних в качестве сенсibilizаторов фотографической эмульсии. Имеется большое количество обзоров, посвященных химии цианинов всех классов¹⁰⁰⁻¹⁰⁵.

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 хинолиниевое ядро групп $-J$, $-OAr$, $-SR$, $-CN$ 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:



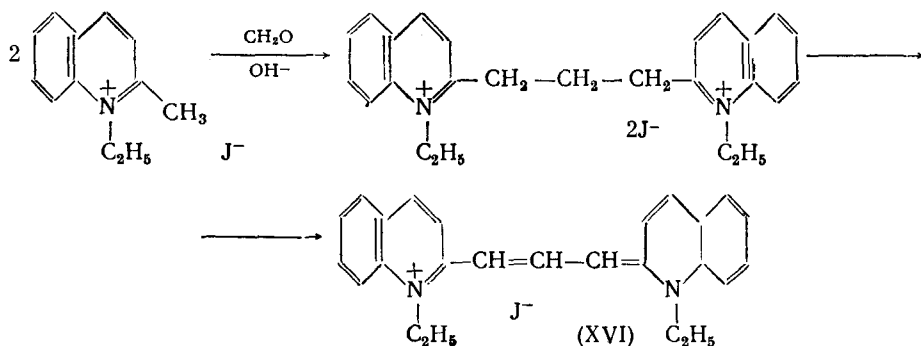
Хинальдининовые соединения реагируют следующим образом ^{4, 106, 107}.



Первый краситель типа (XVa) был получен Вильямсом ¹⁰⁸ и назван вследствие синего цвета цианином. Красители типа (XVб), названные изоцианинами, открыты одновременно Шпальтегольцем ¹⁰⁹ и Гугеверфом с Ван-Дорпом ^{4, 106}. Псевдоцианины (XVв) впервые были синтезированы Кауфманом и Вондервалем ¹⁰⁷, их строение доказано Шайбе и Роснером ¹¹⁰. Все эти соединения ввиду наличия одной метиновой группы называются монометинцианинами. Получаются они нагреванием спиртовых растворов реагирующих веществ в присутствии таких оснований, как КОН, K_2CO_3 , CH_3COONa , 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 ¹¹¹. Были получены монометинхиноцианины, содержащие бензтиазольный ¹¹², диазольный, пиримидиновый ¹¹³ и другие циклы ¹¹⁴⁻¹³⁹.

б. Триметинхиноцианины (карбоцианины). Хинолиновые 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-этилхинальдинийиодида с формальдегидом в щелочной среде ¹⁴⁰.

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

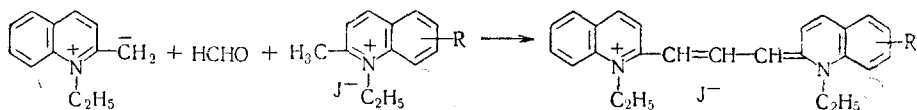


Среди других методов получения карбоцианинов практическое применение приобрел метод Гамера ¹⁴¹. Красители из лепидининовых солей, где связь осуществляется в положении 4, получили название криптоцианинов ¹⁴². Триметинцианиновый краситель, содержащий одно хинальдининовое и одно лепидининовое ядро, можно получить из соответствующих солей и диортоформилметиламинодифенилсульфида в пиридине ¹⁴³. При взаимодействии 2- или 4-метилхинолининовых солей с хлороформом и Na_2S можно получить дицианин, пинацианол и криптоцианин ¹⁴⁴⁻¹⁴⁶. Предложено получать триметинцианины конденсацией четвертичных

солей с тиоформанилидом, тиоформамидом или формамидоксимом¹⁴⁷. Конденсирующими средствами могут служить органические основания (триэтиламин или пиридин), этилат натрия, уксусный ангидрид, гидроокиси или карбонаты щелочных металлов¹⁴⁸. При получении триметинцианинов из солей хинальдиния и ортоформата Дзенно^{149, 150} 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 ацетанилидом¹⁵⁰. Брукер и Хесельтайн¹⁵¹ синтезировали ряд триметинхиноцианинов с карбамидметильными группами у атома азота, пригодных для сенсibilизации галоидсеребряных эмульсий.

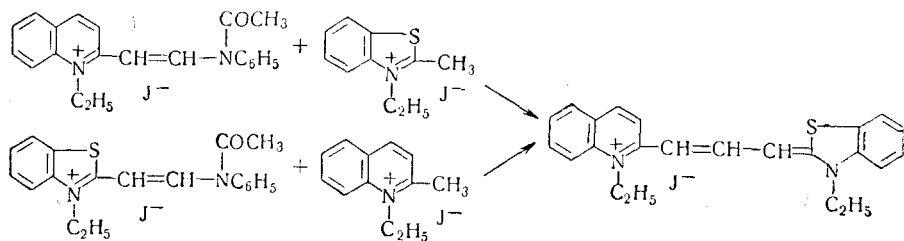
Альперович и Ушенко¹⁵² синтезировали ряд симметричных хиноцианинов с неопредельным заместителем в положениях 5 и 6.

Были получены карбоцианины симметричного строения, являющиеся производными лепидиния с окси-группами в 6 и 7 положениях¹⁵³. При взаимодействии оксихинальдиниевых солей с дифенилформамидом в присутствии ангидридов карбоновых кислот образуются промежуточные продукты для получения несимметричных красителей, при этом гидроксильные группы ацилируются¹⁵⁴. Такахаси и Сатакэ¹⁵⁵ синтезировали хинокарбоцианины с диметиламино-группами, а также другие аналогичные красители^{156, 157}. Пайлер и Кун¹⁵⁸ получили триметинцианины из 1-этил-7-ацетамидо-2,4-диметилхинальдинийиодида 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 получают 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 Рапером¹⁵⁹.

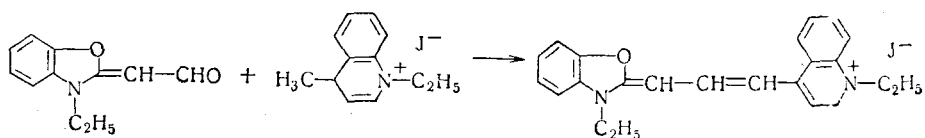


где R=6-CH₃; 5,6-бензо-.

Наиболее широкое применение для синтеза несимметричных карбоцианинов получил метод Пиготта и Родда¹⁶⁰, заключающийся в нагревании аминovinилпроизводных четвертичных солей с другими гетероциклическими N-содержащими четвертичными солями, содержащими активную метильную группу.

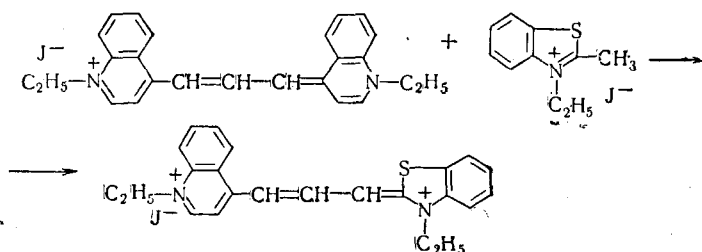


Несколько позже¹⁶¹ был предложен метод получения несимметричных карбоцианинов взаимодействием солей лепидиния и хинальдиния с формилметиленовыми соединениями.

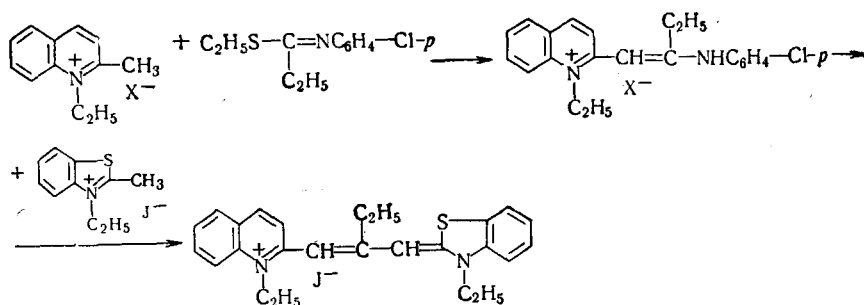


Следует также указать на работы Киприанова и Стеценко^{162, 163} по синтезу карбоцианинов с хиноновым ядром, а также на работы других авторов по получению хинобензимидазолкарбоцианинов¹⁶⁴ и хиноти-адиазолкарбоцианинов^{165, 166}.

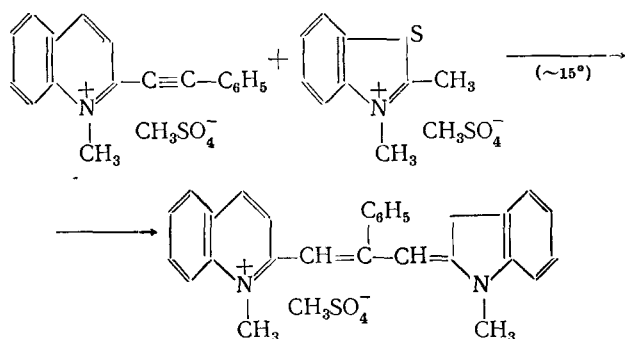
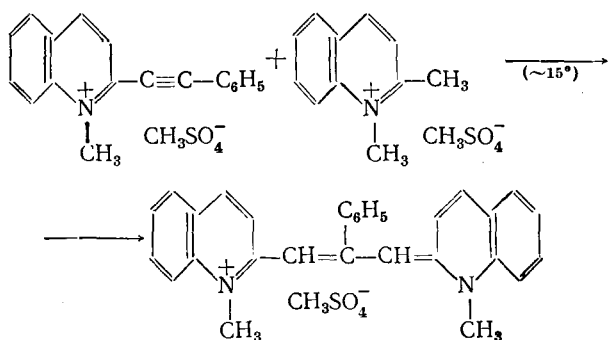
Новый синтез несимметричных карбоцианинов, предложенный Огата и Ногучи¹⁶⁷, может быть проиллюстрирован следующей схемой:



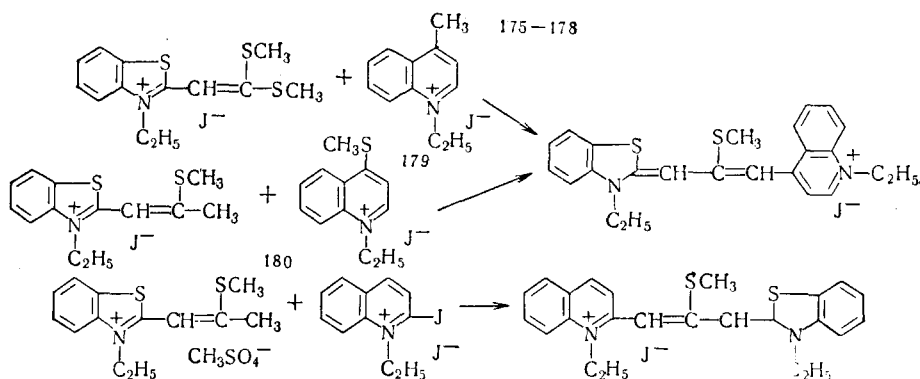
Карбоцианины симметричного строения с алкильной группой у триметиновой цепочки можно получить применением вместо ортоуравьиного эфира его высших гомологов, например ортоуксусного, ортопропионового и т. д. Синтез симметричных, а также несимметричных триметинцианинов с алкильным радикалом в мезо-положении можно осуществить также исходя из ацилметиленовых соединений^{168, 169}. Аналогично были получены и другие несимметричные хинокарбоцианины, производные бензтиа- и бензселеназолов с заместителями в мезо-положении¹⁷⁰. Навиаский и Спир¹⁷¹ 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 тиокетонов¹⁷². Киприанов и Дядюша¹⁷³ предложили интересный метод получения мезо-фенилзамещенных хинокарбоцианиновых красителей симметричного и несимметричного строения:



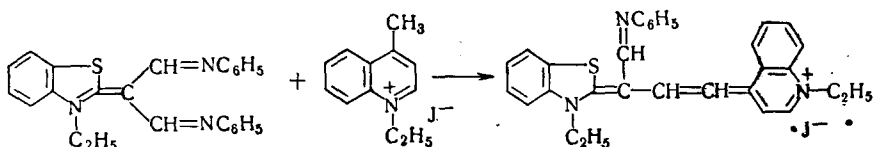
Шульц¹⁷⁴ синтезировал 1,1'-диэтил-6,6'-диметилхинолинмезосульф-этилтриметинцианиниодид путем конденсации диэтилового эфира этилиминодитиокарбоновой кислоты с 1-этил-2,6-диметилхинолинийиодидом. Другие методы синтеза мезосульфалкильных карбоцианинов можно представить следующими схемами:



При кипячении этих красителей с аммиаком, первичными или вторичными аминами происходит обмен —SCH₃ на амино-группу. Аналогичным образом подвергаются обмену на амино-группу группы —OR и —SeR, стоящие в полиметиновой цепочке¹⁷⁷.

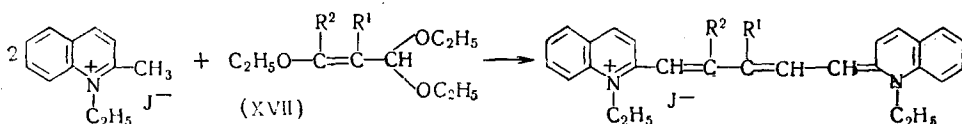
Синтезированные красители пригодны для сенсibilизации фотоэмульсий, в качестве фильтровых красителей и т.п. Они отличаются от красителей с SR-группой в полиметиновой цепи сдвигом максимума поглощения в коротковолновую часть спектра и устойчивостью к водным щелочам. Гамер и другие¹⁸¹ синтезировали триметинцианиновые краси-

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

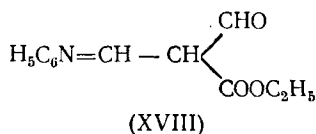


N-Этилхинальдидиниййодид, взаимодействуя с $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCCl}_3$, образует мезозамещенный триметинцианин с анилино-группой в 10-положении¹⁸². Были разработаны методы получения карбоцианинов с CN-группой в полиметиновой цепи^{183, 184}.

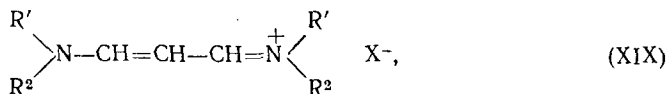
в. Пентаметинхиноцианины (дикарбоцианины). Пентаметиновые красители являются винилогами триметинов и применяются в качестве сенсibilizаторов фотоэмульсии в инфракрасной области. Они впервые были синтезированы Кенигом¹⁸⁵ конденсацией четвертичных солей с высшим винилогом ортомуравьиного эфира — ацеталем β-этоксикаролеина (XVII). Ацеталь может иметь заместителя в α- или β-положениях. В этом случае образуются пентаметинцианиновые красители с заместителями в цепи¹⁸⁶:



Кендалл и Эдуардс¹⁸⁷ заменили (XVII) его сернистым аналогом $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}=\text{CHCH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$. Соединение (XVIII), реагируя с четвертичной солью хинальдидиния, образует дикарбоцианины с карбоэтокси-группой в метиленовой цепочке¹⁸⁸.



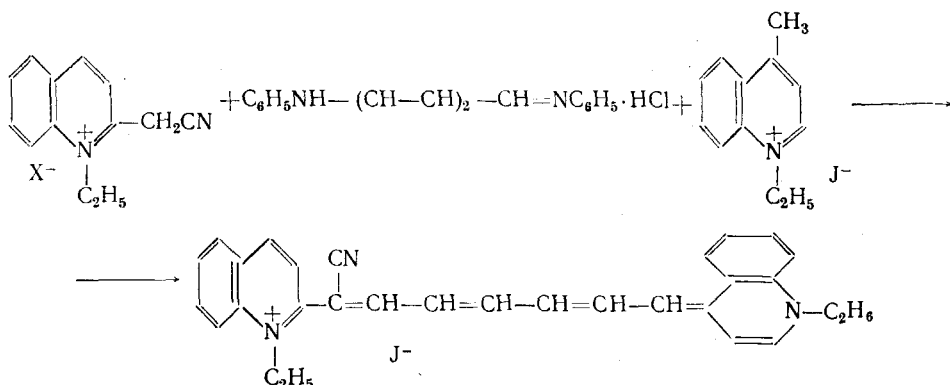
β-Формил-β-хлор-α-феноксикарбоновая кислота при взаимодействии с 1-этилхинальдидиниййодидом в этаноле в присутствии триэтиламина образует краситель с выделением CO_2 ¹⁸⁹. Применяя анил β-анилиноакролеина, можно получить как симметричные, так и несимметричные пентаметинхиноцианины¹⁹⁰⁻¹⁹². Анил можно заменить его производным



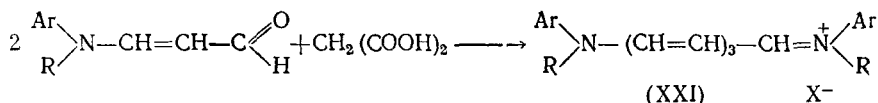
в этом случае реакцию ведут в спиртовом растворе в присутствии пиридина или пиперидина¹⁹³. Для получения несимметричных дикарбоцианинов можно применять (XIX) также в уксусной кислоте¹⁹⁴ или солянокислый анил β-анилиноакролеина в растворе пиридина¹⁹⁵. По последнему методу можно получить дикарбоцианины с алкильной группой в полиметиновой цепи¹⁹⁶. Четвертичные соли хинальдидиния и лепи-

пентаметиальдегида с гетероциклической четвертичной солью, имеющей метильную группу²¹⁰.

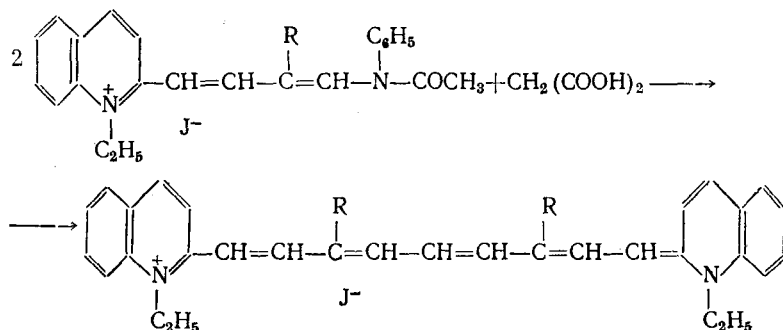
Кендалл и Дойль^{183, 184} синтезировали трикарбохиноцианины с CN-группой в полиметиновой цепи:



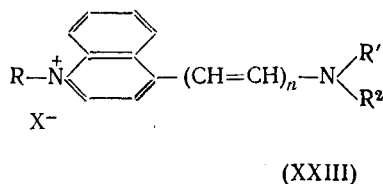
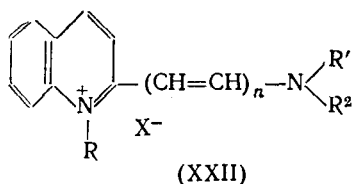
Были получены также тетра- и пентакарбохиноцианины с максимумами сенсibilизации соответственно при 940 и 1120 $m\mu$. В качестве мостика для образования были использованы соединения типа (XXI)²¹²⁻²¹⁴



Огата²¹⁵ разработал метод синтеза нонаметинхиноцианинов

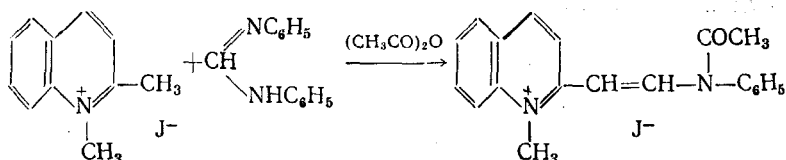


д. Гемихиноцианины. Гемихиноцианиновые красители имеют структуру (XXII), (XXIII)



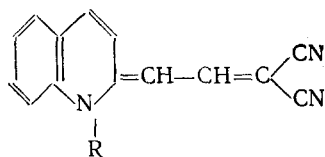
Частным случаем этих красителей являются аминovinильные производные ($n = 1$), применяющиеся в качестве промежуточных продуктов при по-

лучении карбоцианинов несимметричного строения. Они впервые были синтезированы нагреванием четвертичной соли хинальдиния с дифенилформамидином в уксусном ангидриде ^{216,217}.



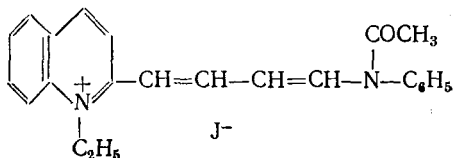
Такахаси с сотрудниками ²¹⁸⁻²²¹ получили ряд аминovinильных производных сплавлением четвертичных солей хинальдиния с формамидином. Полученные соединения использовались в качестве фармацевтических красителей. При нагревании четвертичных солей хинальдиния и лепидиния с диарилформамидином в присутствии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

При конденсации фенилгидразина или N-этилфенилгидразина с этилортоформатом и хинолиниевыми солями образуются фенилгидразинovinильные производные. Пилюгиным с сотрудниками ²³⁴ были синтезированы анилиновинильные производные N-арилхинолиниевых солей взаимодействием дифенилформамидина с N-фенилхинальдинийперхлоратом и N-фенил-5,6-бензохинальдиниййодидом. Ацетанилидовинильные производные реагируют с динитрилом малоновой кислоты в присутствии органического основания, образуя соединение (XXIV), применяющееся в качестве суперсенситизатора галондсеребряной эмульсии ²³⁵.



(XXIV)

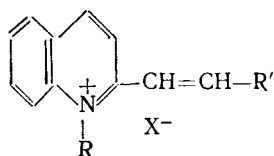
Ариламино- и ацилариламинovinильные производные гидролизуются в водно-спиртовом растворе до формметиленовых соединений ²³⁶⁻²³⁸. Применяя вместо дифенилформамидина его винильные гомологи (например C₆H₅NH-CH=CH-CH=NC₆H₅), можно получить соединения с более длинной цепочкой в 2- или 4-положении хинолиниевых ядра ¹⁹⁰⁻¹⁹².



Для получения тексаметиновой цепочки четвертичные соли конденсируют с промежуточным продуктом, полученным при конденсации соли с N-динитрофенилпиридинийхлоридом ¹⁹³.

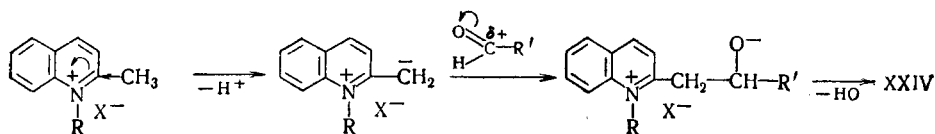
е. *Стирилхинолины*. Хиностириловые красители можно считать производными стирола, от которого они и получили свое название.

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



(XXIV)

Впервые они были синтезированы Кауфманом и Валетте²³⁹ 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 сотрудниками¹⁵⁹ изучили механизм этой реакции. Исходя из электронных представлений, механизм образования можно представить следующим уравнением:

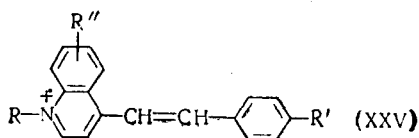


Ввиду того, что хиностирилы нашли практическое применение в качестве сенсibilизаторов, суперсенсibilизаторов и десенсibilизаторов фотоэмульсии, а также являются физиологически активными веществами, исследованиям в области синтеза этих красителей было уделено большое внимание. В 1934 г. Атабекова, Горбачева и Левкоев²⁴⁰ синтезировали стирил, обладавший десенсibilизирующим действием 2-(*m*-нитростирил-6-этоксихинолиний-2-метилсульфат) пинакриптол желтый. Михайлов и Прянишников²⁴¹ предложили получать аналогичные соединения конденсацией четвертичных солей хинальдиния различной структуры с 3-нитробензальдегидом или 3-нитро-4-диметиламинобензальдегидом в присутствии спиртов, содержащих более двух атомов углерода. Имеется и аналогичный американский патент²⁴². Морен²⁴³ показал, что *N*-метил- и *N*-этил-4-оксихинальдинийиодид образует стирилы при взаимодействии с *p*-диметиламинобензальдегидом, коричневым альдегидом, ванилином, анисовым альдегидом в присутствии пиперидина с бензальдегидом реакция не идет. Мейер и другие²⁴⁴ провели аналогичную конденсацию 6- и 8-метил-4-оксихинальдиниев, а также их 4-алкокси и 4-хлорпроизводных с салициловым, коричневым, анисовым альдегидами, а также с пипероналем, ванилином и диметиламинобензальдегидом без растворителя в присутствии следов пиперидина или диэтиламина. 3-Диалкиламинозамещенные стирилхинолиниеые соли были получены конденсацией 3-диалкиламинобензальдегидов с четвертичными солями хинальдиния в пиперидине²⁴⁵.

Было найдено²⁴⁶, что при конденсации 4-феноксихинальдиний-1-метилюдида и пиперонали в присутствии триэтиламина образуется 4-фенокси-2-(3,4-метилендиоксистирил)-хинолиний-1-метилюдид. В случае применения вторичного амина в качестве катализатора (например пиперидина) происходит замена фенокси-группы на амино-группу. С целью изучения фармакологических свойств были синтезированы

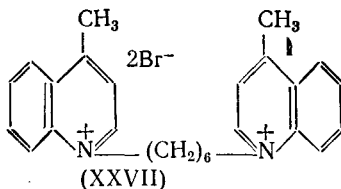
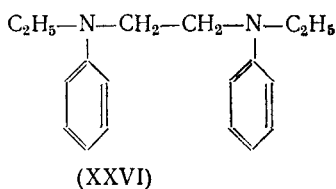
производные 2-амино-4-стирилхинолиния²⁴⁷. Станек и Зверина²⁴⁸ показали, что из 1-метилхинальдинийиодида и бензальдегида в присутствии пиперидина или морфолина образуется 1-метилстирилхинолинийиодид. Доджа и Синха^{249, 250} синтезировали стирилы конденсацией *p*-диметил- и *p*-диэтиламинобензальдегидов с 6-амино-, 6-формамидо-, 6-ацетамидо-, 6-хлор-, 6-бром- и 6-иодхинальдиний-1-этилиодидами. 6-формамидо- и 6-ацетамидостирилхинальдиний-1-этилиодиды оказались очень хорошими сенсibilizаторами. Были синтезированы²⁵¹ *цис*- 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 *цис*-2-стирилхинолины, которые затем были превращены в четвертичные соли. Ито и Мацумура²⁵² получили с высоким выходом иодид транс-1(1-этилхинолин-2)-2-(8''-оксихинолин-5'')-этилена при нагревании смеси эквимольных 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 *цис*-изомер, не превращающийся в *транс*-изомер при кипячении с уксусным ангидридом. Аналогично были синтезированы *цис*- 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-диметоксibenзилиден)-хинальденийиодид, который при гидрировании в присутствии платины превращался в *d*, *l*-куспарейн²⁵³. Бэнер с сотрудниками²⁵⁴ синтезировали ряд 4-(*p*-диметиламиностирил)хинолиний-1-алкилииодидов (XXV) с целью изучения их противоопухолевой активности.

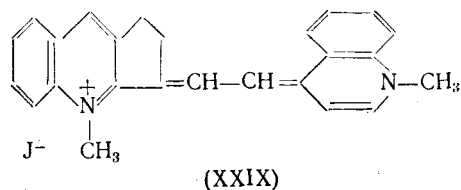
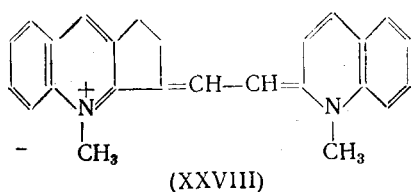


где $R' = (\text{CH}_3)_2\text{N}$, CH_3CONH , NO_2 , F ; $R'' = \text{H}$, 6-J, 3- CH_3 , 8- CH_3 , 8- C_6H_5 .

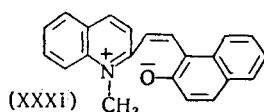
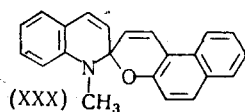
Стирилхинолиниевые соединения, содержащие две и больше стирильных групп, были получены конденсацией соединений типа (XXVI) с 2- или 4-метилсодержащими хинолиниевыми солями²⁵⁵ или замещенных моноарилальдегидов с алкил-бис-(хинолиниевой)-солью типа (XXVII)²⁵⁶



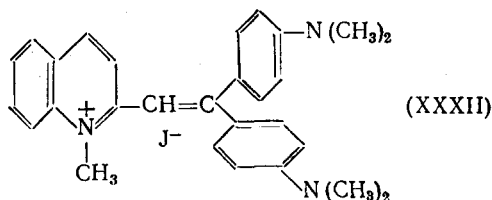
Лал и Петров²⁵⁷ провели конденсацию 2,3-дигидрохининденэтилиодида с 2- и 4-(2-анилиновинил)-1-метилхинолинийиодидом. При этом были получены аналоги хиностирилов (XXVIII) и (XXIX)



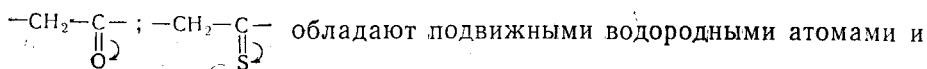
Взаимодействием N-метилхинолидинийметосульфата с 2-окси-1-нафтальдегидом в присутствии пиперидина был синтезирован 1-метил-α-(2-окси-1-нафтилиден)-хинолидинийперхлорат, который под действием аммиака превращался в соединение, имеющее структуру (XXX) или (XXXI) ²⁵⁸:



Филиппс ²⁵⁹ синтезировал аналоги стирилхинолинийев конденсацией цинхонинового альдегида с 2- или 4-метилхинолинийевыми солями. Было показано ²⁶⁰, что кетон Михлера не реагирует с четвертичными солями хинолидиния в среде уксусного ангидрида, однако при взаимодействии метилметосульфата тиокетона Михлера удалось получить краситель (XXXII) с максимумом поглощения при 538 *mμ*.

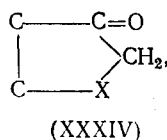
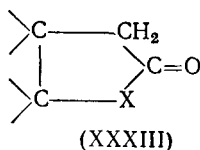


ж. Неионные красители. Мерохиноцианины. Циклические соединения (в том числе гетероциклические), содержащие группировки

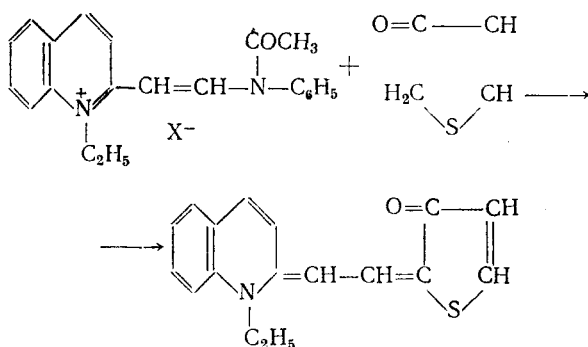


поэтому легко взаимодействуют с хинолинийевыми соединениями, содержащими активные группы. При этом образуются неионные полиметиновые красители, названные мероцианинами. Они хорошо растворимы в неполярных растворителях и проявляют свойство сольватохромии ²⁶¹.

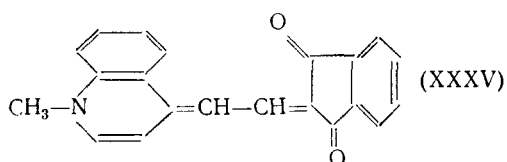
В 1933 г. Кендалл ²⁶² впервые синтезировал ряд мерохиноцианиновых красителей взаимодействием органических соединений общих формул (XXXIII) и (XXXIV)



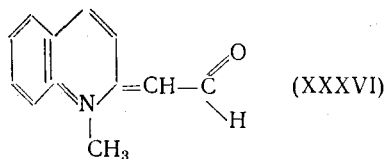
где $X = C, S$ или O , с хинолиниевыми солями, содержащими в положении 2 или 4 тиоэфирные, селеноэфирные, аминovinильные, метильные группы или атомы галогенов. Конденсация проводится обычно в присутствии основных катализаторов.



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

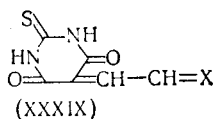
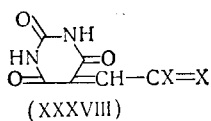
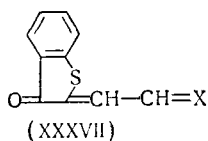


В качестве кетометиленового компонента можно применять также роданин, тиогидантоин и др.²⁶³ Хинолиниевые соли, содержащие тиоэфирную, CN-группу или галогид в положении 2 или 4, взаимодействуют с кетонами или тиокетометиленовыми соединениями с образованием красителей, не содержащих метиновых групп²⁶⁴⁻²⁶⁸.

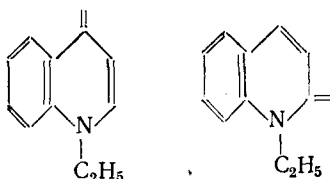


Формилметиленовые основания типа (XXXVI) при взаимодействии с кетометиленовыми циклическими соединениями тоже образуют мероцианины²⁶⁹.

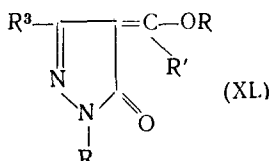
Брукер²⁷⁰ синтезировал ряд диметинроданинов (XXXVII) — (XXXIX) взаимодействием хинолиниевых солей, содержащих в 2 или 4 положениях N-ариламинovinильную группу с 2-(1)-тионафтенем, тиоиндоксильной кислотой или с барбитуровой кислотой и ее производными:



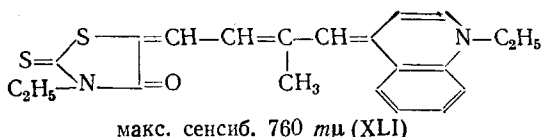
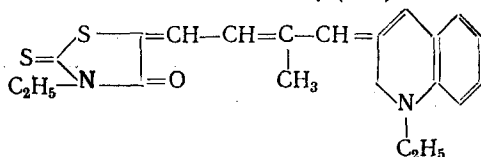
где X=



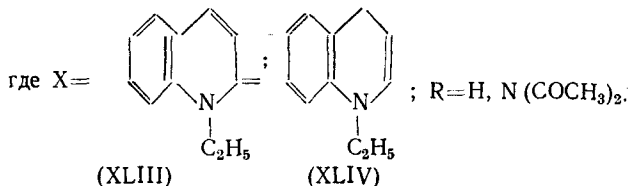
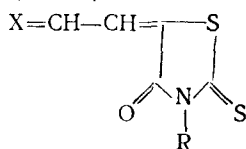
Если в качестве конденсирующих средств применять щелочи, карбонаты или алкоголяты щелочных металлов, то выходы красителей повышаются²⁷¹. Соединение (XL), полученное кипячением производных пиразолона с орто-эфиром монокарбоновой кислоты, взаимодействуя с N-этилхиноальдиниййодидом, образует диметинмероцианин с заместителем в метиновой цепочке²⁷².



Имеются патентные данные о синтезе тетраметинмерохиноцианинов (XLI) и (XLII) с максимумом сенсibilизации в инфракрасной области²⁷³:

макс. сенсibil. 760 $m\mu$ (XLI)макс. сенсibil. 730 $m\mu$ (XLII)

Получение оксазолоновых красителей описано в другом патенте²⁷⁴. При реакции продукта взаимодействия дифенилформамидина с 1-этил-7-ацетамид-2,4-диметилхинолиниййодидом с этилроданином образуется смесь изомеров, соотношение которых зависит от условий конденсации¹⁵⁸. Сытник и другие²⁷⁵ синтезировали красители (XLIII) и (XLIV)

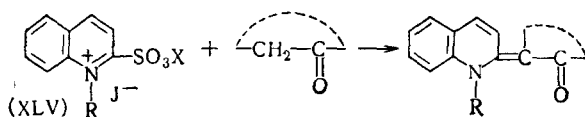


Был также получен ряд ди-, тетра- и гексаметинхиномероцианинов, в которых второе ядро роданиновое²⁷⁶. Аналогичные хиномероцианины, производные имидазолин-2-тион-4-она синтезировал Джеффрис²⁷⁷.

Дзенно²⁷⁸ синтезировал мерохиноцианины взаимодействием 3-фенил-оксазолона-5,3-этилроданина, 3-фенилроданина, 1-метил-3-фенилпиразолона и 3-окситионафтенона с диодметилатом и диодэтиллатом 2,2-(N,N'-дифенилгидразино)-дивинилхинолиния. Было показано также, что при взаимодействии барбитуровой, тиобарбитуровой кислот

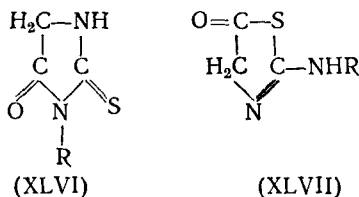
1,2-диарил-3,5-диоксипиразолидинов или других дикетометиленовых соединений гетероциклического ряда с ортомуравьиным эфиром и хинальдиниевыми солями образуются мерохиноцианиновые красители^{279, 280}. Если в качестве кетометиленового основания взять малоновый эфир, то образуются только симметричные хинокарбоцианины²⁷⁹. Замена ортомуравьиного эфира уксусным или бензойным ангидридом приводит к метил- или фенилзамещенным в полиметиновой цепи мероцианинам²⁸⁰. Мероцианины образуются также, если предварительно сконденсировать ортомуравьиный эфир с барбитуровой или тиобарбитуровой кислотой и полученный краситель подвергнуть взаимодействию с 1-метил- или 1-этилхинальдиниевыми солями²⁸¹. При нагревании мерокарбоцианинов с хинальдиниевыми солями наблюдается обмен гетероциклических ядер и образование хиномероцианинов²⁸².

Соединения типа (XLV) довольно легко реагируют с кетометиленовыми или тиокетометиленовыми циклическими соединениями с образованием мероцианинов²⁸³.



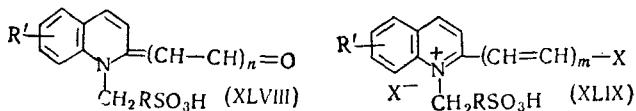
где X=H или Na.

Джеффрис²⁸⁴ синтезировал мерохиноцианины, исходя из (XLVI) и (XLVII) и хинолиниевых солей:



Известны мерохиноцианины с алкокси-группой в метиновой цепи²⁸⁵.

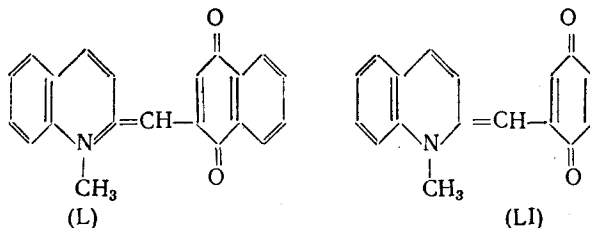
Были также синтезированы хиномероцианины с ациламино-группой в кетометиленовом кольце²⁸⁶. Брукер и Хесельтайн²⁸⁷ получили мероцианины, содержащие сульфо-группу, конденсацией хинолиниевых солей с активными, легко отщепляющимися группами, с кетометиленовым соединением $\text{H}_2\text{C}-\text{SO}_2-\text{X}-\text{C}=\text{O}$ (X — атомы, замыкающие пятичленный кетометиленовый цикл). Бах и Брункен²⁸⁸ синтезировали мероцианины, содержащие сульфо-группу конденсацией хинолиниевых соединений типа (XLVIII), (XLIX)



где X=алкил, галогид, SR'' и OR'' с кетометиленовыми пяти- или шестичленными гетероциклами роданина, 2-тиогидантоина; 2-тиооксазалидона-4; пиразолона-5; 3-окситионафта; барбитуровой или 2-тиобарбитуровой кислоты.

Сытник и другие^{289, 290} с целью изучения оптических свойств синтезировали ди- и тетраметинхиномероцианины, содержащие в α-положении электроположительный заместитель.

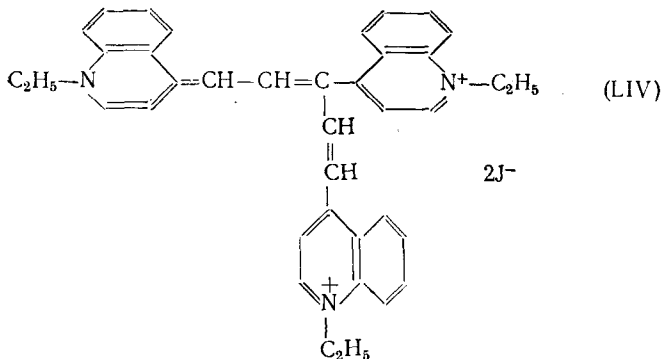
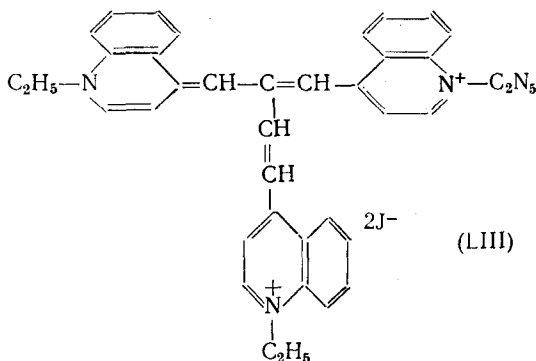
з. *Другие типы неионных красителей.* В 1937 г. Кренке²⁹¹ описал реакцию N-метилхинальдинийиодида с 2,3-дихлор-1,4-нафтохиноном в щелочной среде. Затем Гейтс^{292, 293} при смешении бензольных растворов 1,4-нафтохинона и метиленового основания, полученного из N-метилхинальдинийиодида, синтезировал соединение (L)



Киприанов²⁹⁴ показал, что четвертичные соли хинальдиния в присутствии щелочей реагируют с бензо- и нафтохинонами с образованием красителей типа (L) и (LI). Автор приводит механизм реакции.

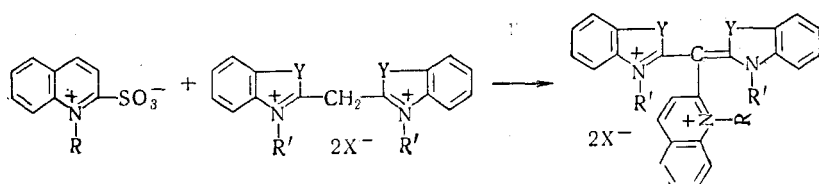
Дзенно²⁹⁵ показал, что четвертичные соли хинальдиния и лепидиния легко реагируют с аллоксаном, 5,5-дибромбарбитуровой кислотой с образованием красителей. С ацетилизатином, β-анилидом изатина, И,N'-дифенил-3,5-дикетопиразолидином указанные соли образуют индигоидные красители.

и. *Трехъядерные хиноцианиновые красители.* При синтезе бис-(1-этилхинолин-4)-триметилцианиниодида из N-этиллепидиния и триэтилортоформиата было замечено образование небольших количеств красителя, названного неоцианином²⁹⁶. Строение неоцианина изучали Гамер²⁹⁷ и Кенит²⁹⁸, ими были предложены формулы (LIII) и (LIV)

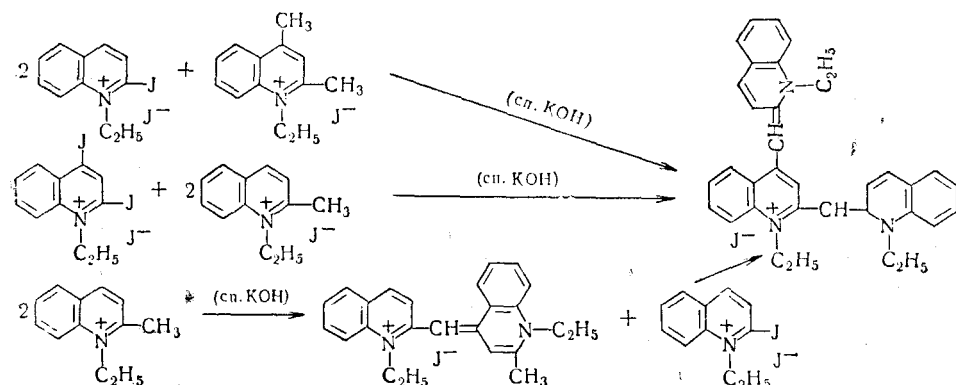


Неоцианин оказался довольно эффективным инфракрасным сенсibilизатором фотозмульсии, а также интересным физиологически активным веществом, поэтому были проведены многочисленные исследования по изучению оптимальных условий образования, а также по синтезу родственных красителей с тремя гетероциклическими ядрами²⁹⁹⁻³¹⁷.

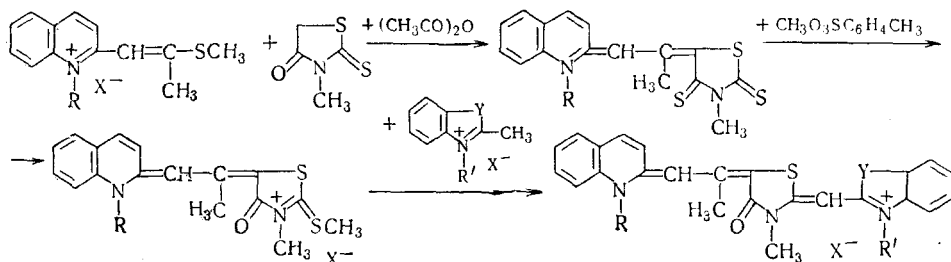
Ларивэ и Колле³¹⁸ синтезировали трехъядерные хиноцианиновые красители по схеме:



Были синтезированы трехъядерные цианиновые красители, содержащие в мезо-положении полиметиновой цепи ядра пиррола, пирроколина или индолина³¹⁹. Заменяв 2-метилмеркаптопроизводное хинолиния на 2-ацетанилидовинильное, можно получить трехъядерные пентаметинцианины. Брукер и Смит^{320, 321} осуществили синтез трехъядерных красителей по схемам:



Интересно отметить, что спектры поглощения и сенсibilизации этих соединений состоят из двух полос, разделенных областью полного пропускания. Ряд трехъядерных хиноцианиновых красителей был получен конденсацией лепидиновых или хинальдиновых солей с пятичленным тиокетометиленовым гетероциклическим соединением, последующим метилированием полученного мероцианина и, затем, конденсацией с четвертичной солью, согласно схеме^{322, 323}



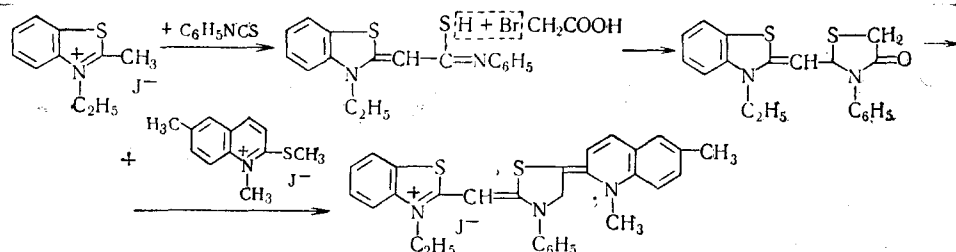
где Y = S, Se, O, $-\text{CH}=\text{CH}-$.

Аналогичные красители можно получить конденсацией 5-анилино-метиленазещенных монометинцианинов производных тиазолинона-4 и пиразолонна с четвертичными солями хиальдиния или лепидиния ^{324, 325}.

Были синтезированы красители с центральным ядром тиогидантоина ³²⁶, которые обычно применяются в цветной фотографии.

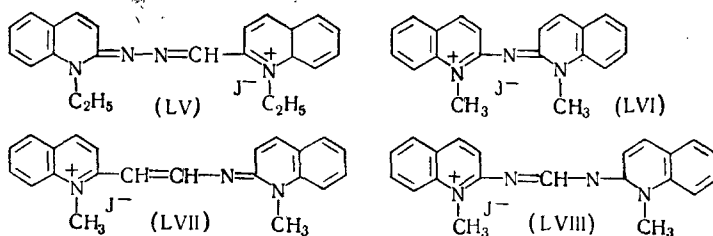
В качестве сенсibilизаторов для цветной фотографии предложены также красители с центральным оксадиазольным, тиadiaзольным или триазольным ядром ³²⁷⁻³²⁹.

Томпсон ³³⁰ синтезировал ряд трехъядерных красителей, применив интересный метод:

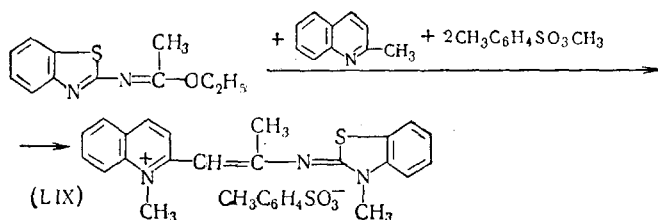


При взаимодействии тиазолоновых цианиновых красителей с дифенил-формамидином, солянокислым анилом β-анилиноакролеина или солянокислым дианилом глютаконового альдегида получаются анилино-(или ацетанилидо)-метиновые производные. Последние, взаимодействуя с солями хиальдиния или лепидиния, образуют трехъядерные красители ³³¹. Оптические и фотографические свойства аналогичных трехъядерных (мероцианинкарбоцианинов) исследовали Левкоев с сотрудниками ^{332, 333}.

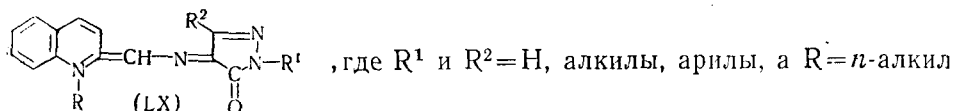
к. *Хинолиновые красители с гетероатомами в полиметиновой цепи.* Фукс и Грауауг ³³⁴ синтезировали хинолиновые красители (типа цианинов), в которых группа $-\text{CH}=\text{CH}-$ заменена атомом азота (LV) путем взаимодействия хинолиновых гидразинов с соответствующими гетероциклическими 2-альдегидами.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



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

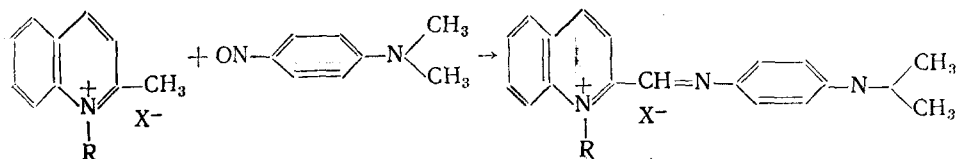


Описан синтез азамерокарбоцианинов хинолиниевых ряда (LX) ³³⁹,



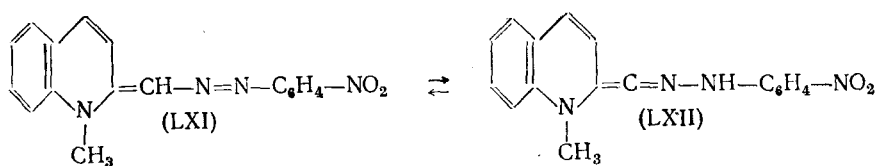
с 1—4 атомами углерода.

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



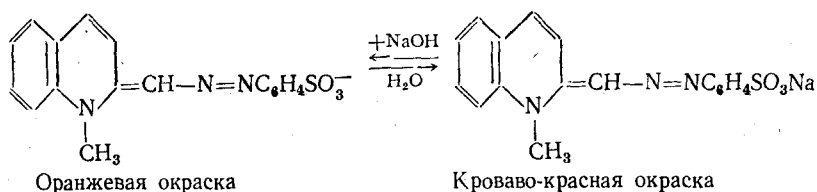
Более детально исследовал условия образования азометиновых красителей Катаянаги ³⁴¹. Азометиновые красители образуются также при конденсации хинальдининовых и лепидининовых солей с 1-этил-2-фенил-3-нитрозоиндолом ³⁴².

Моноазосоединения хинальдининовых солей типа (LXI) синтезированы действием солей диазония на метиленовые основания (полученные из четвертичных солей хинальдиния) в нейтральной эфирной среде ³⁴³.

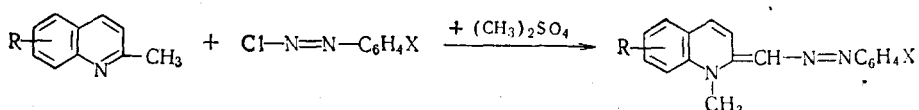


Краситель оказался идентичным соединению (LXII), полученному из 1-метил-ω-бромхинальдинийбромидом и *p*-нитрофенилгидразина ³⁴⁴, что указывает на наличие таутомерного равновесия.

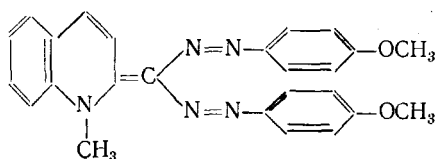
Реакция между N-метилхинальдиниййодидом и фенилдиазонийхлоридом протекает аналогичным образом. Диазотированная сульфаниловая кислота образует в аналогичных условиях краситель:



Выходы азокрасителей во всех случаях очень хорошие. Хамфрис³⁴⁵ синтезировал моноазосоединения действием на соли хинальдиния и лепидиния *p*-нитрофенилнитрозамином или антидiazотатом. Кенигс и Бюрен³⁴⁶ получили 1-метил-бензилазометилен-1,2-дигидрохиолин 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:



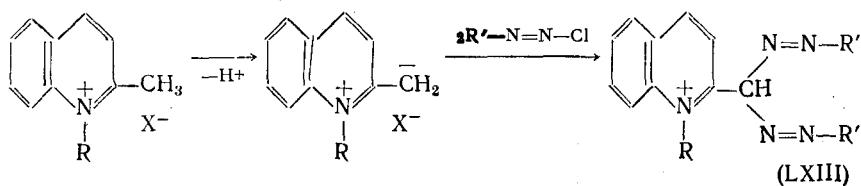
Аналогично протекает реакция с лепидином. При сочетании 1-метил-хинальдинийметосульфата и *p*-метоксифенилдиазония образуется бис-азокраситель:



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

Зейхан³⁴⁷ синтезировал два метиленазокрасителя хиолинового ряда: 4-(4-нитрофенилазометилен) и 4-(2,4-динитрофенилазометилен)-1-этилдигидрохиолины из 4-нитро- и 2,4-динитрофенилгидразонов 4-хиолинового альдегида действием на последние концентрированного раствора едкого кали. Оба красителя меняют окраску в зависимости от природы растворителя.

Валь и Ле-Бри³⁴⁸ показали, что соли диазония в щелочной среде образуют с солями хинальдиния бисазокрасители (LXIII). Предполагается, что сочетание двух диазо-групп идет одновременно, так как моноазокраситель не был выделен.

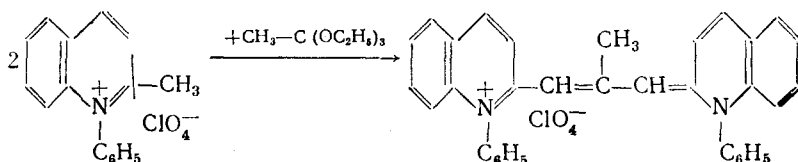


Предложен простой метод получения метиленазокрасителей взаимодействием солей хинальдиния и лепидиния с антидiazотатом в водном или спиртовом растворах³⁴⁹.

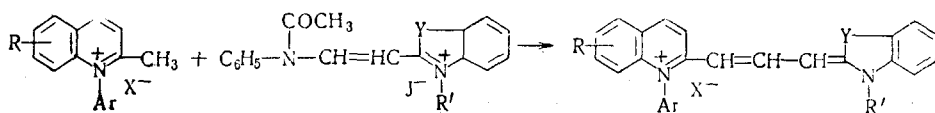
л. *N*-Арилхиноцианины. Синтез и изучение хиноцианинов с арильными радикалами у гетероатома азота стали возможными только благодаря разработке общих методов получения *N*-арилхинолиниевых, хинальдининовых и лепидининовых солей. Вследствие наличия в этих солях у гетероатома азота электроноакцепторного 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-арилбензохиноальдиниевые четвертичные соли даже в виде иодидов (а не только сульфонатов, как в случае N-алкилзамещенных аналогов) реагируют с ортомуравьиным эфиром. Кроме того, реакция протекает и с ортоуксусным эфиром, чего не наблюдалось в случае наличия алкильных радикалов у гетероатома азота³⁵⁰:

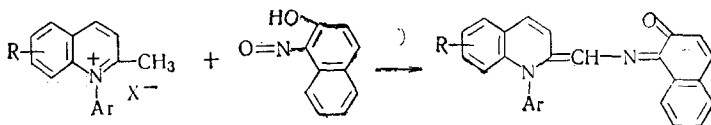


N-арилчетвертичные соли хиноальдиния и лепидиния, как уже указывалось выше, взаимодействуют с ортомуравьиным и ортоуксусным эфирами, давая симметричные хинокарбоцианины 14, 22, 37, 41–47, 350, 351. С ацетанилидовинильными гетероциклическими производными они образуют несимметричные карбоцианины 14, 23,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

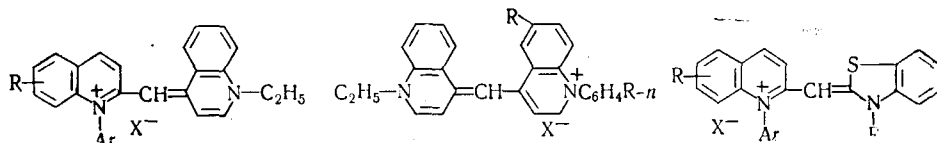


где $\text{Y} = \text{—C}(\text{CH}_3)_2$; $\text{S} \diagup \diagdown$, —CH=CH— .

а с ароматическими альдегидами — стирилхинолиниевые красители 14, 22–24, 37, 41, 44–46, 351, 355. При взаимодействии с нитрозосоединениями N-арилчетвертичные соли образуют азометины — аналоги стиритов 350, 351, 356, 357. В случае нитрозофенолов образуются азометины неионного типа, проявляющие свойства сольватохромии³⁵³.

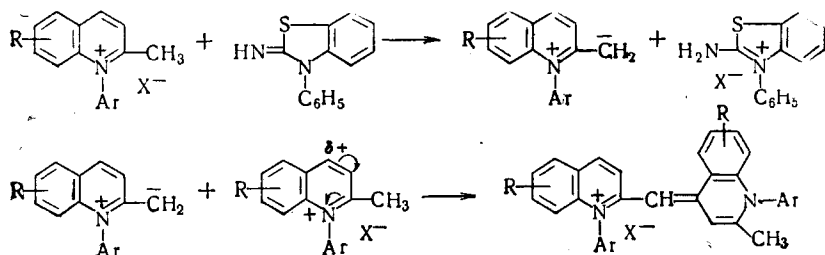


Исходя из N-арилчетвертичных солей хиноальдиния и лепидиния были получены монометинцианины следующих типов^{22–24, 37, 42–44, 46, 358, 359}:

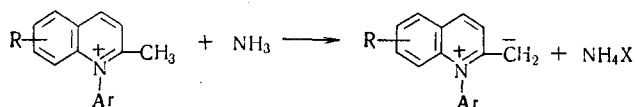


где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_6H_5 .

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



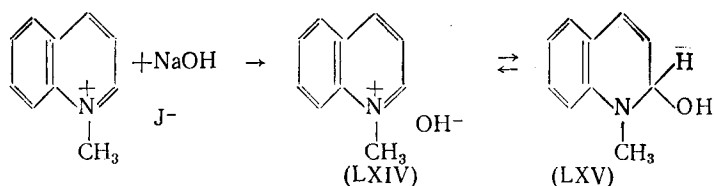
Первая стадия образования метиленового основания может протекать впоследствии и с участием аммиака:



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-³⁶⁰ и бисазокрасители³⁶¹.

4. Другие реакции

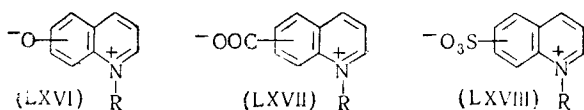
а. *Реакции ионного обмена.* Как уже указывалось ранее, четвертичные соли хинолиния, аналогично аммонийным солям, построены по ионному типу. Они хорошо растворяются в воде, диссоциируя при этом на органический катион и, обычно, неорганический анион. Водные и спиртовые растворы довольно хорошо проводят 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 Кальб³⁶². Астон и Лас-саль³⁶³ исследовали кинетику этой реакции.

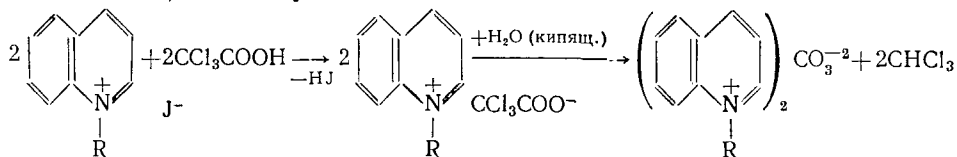
Взаимодействие четвертичных солей хинальдиния и лепидиния со щелочью, как указывалось, приводит к образованию так называемых метиленовых оснований (VIII) и (X), являющихся биполярными ионами, построенными по типу бетаина.

При действии едких щелочей на хинолиниевые соли, содержащие OH-, COOH- и SO₃H-группы, образуются бетаиноподобные соединения (LXVI), (LXVII) и (LXVIII)³⁶⁴⁻³⁶⁶.



Симонов³⁶⁷ более подробно исследовал превращение 6-аминозамещенных 1-алкилхинолиниевых солей в присутствии оснований. Харрис³⁶⁸ показал, что при смешении кипящих ацетоновых растворов NaCu_2J_3 и метилхинолинийиодида образуется 1-N-метилхинолинийиодокупрат. Это же соединение получается при обработке N-метилхинолинийиодида растворами иодистого натра и Cu_2J_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^{369–376}. О причинах цветности этих осадков и четвертичных солей хинолиния с другими анионами см.^{377, 378}. При обработке водного раствора четвертичной соли хинолиния соляной кислотой (1 : 1) и хлорным железом выпадают труднорастворимые хлорферраты, пригодные для идентификации четвертичных солей вместо пикратов, хлорауратов и хлорплатинатов³⁷⁹.

С хлористым тионилем в уксусном ангидриде при 0° четвертичные хинолиниевые соли образуют дихлориодиды, причем иод в положении 2 хинолинового ядра замещается на хлор³⁸⁰. Фильсмейер³⁸¹ разработал метод получения карбонатов четвертичных солей аммония (в том числе и хинолиния) по следующей схеме:



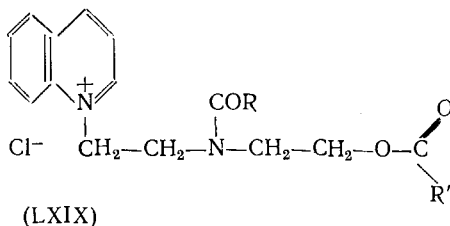
Полученные вещества являются ценными вспомогательными средствами при крашении кубовыми красителями, а также полупродуктами для получения других, например виннокислых или лимоннокислых солей четвертичных оснований. Симон³⁸² (исходя из указаний, что некоторые никотинаты жирных аминов обладают терапевтическим действием) обработкой водной суспензии серебряной соли никотиновой кислоты галогенидом четвертичной соли синтезировал никотинаты N-метил-, N-этил-, и N-пропилхинолиния.

б. *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 *о*- и *р*-хлорбензилхлорида³⁸³. Позже Менцль³⁸⁴ разработал метод расщепления четвертичных солей, заключающийся в нагревании с этаноламинами (или другими алканаоламинами). При этом происходит аналогичное расщепление с выделением хинолина и галоидалкила. Курсанов с сотрудниками^{385–387} исследовали реакцию взаимодействия 1-алкоксиметилхинолиниевых солей со спиртами, кар-

боновыми кислотами, их солями и эфирами. Во всех этих случаях происходит отщепление алкоксиметильного радикала, стоящего у гетероатома азота. Рейзон^{388, 389} 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.

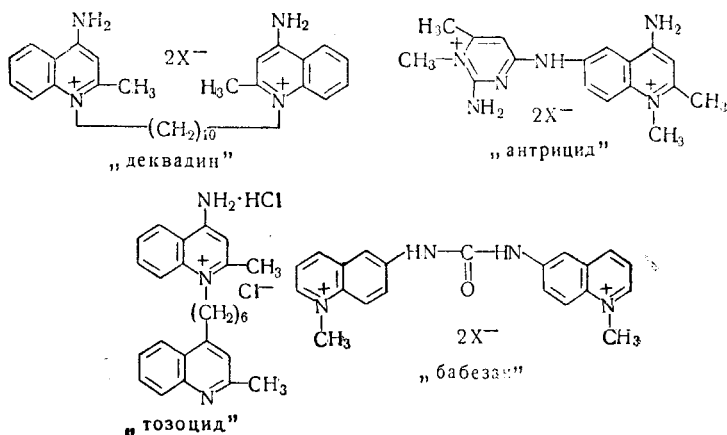
IV. ПРИМЕНЕНИЕ ХИНОЛИНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

а. *Хинолиниевые 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^{235, 390–399}. Они используются как эффективные эмульгирующие, диспергирующие и смачивающие агенты⁴⁰⁰, а также в качестве текстильных вспомогательных средств^{381, 401–405}. Соединения типа (LXIX) применяются для уничтожения эмульсии нефти и как смачивающие агенты при заполнении водой истощенных нефтеносных пластов⁴⁰⁶.



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

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



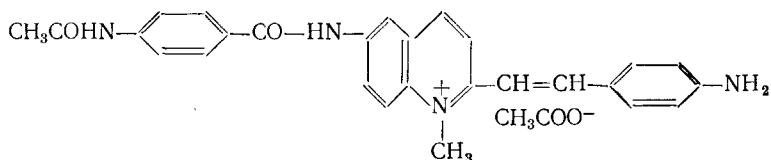
Четвертичные соли хинальдиния предложены в качестве азосоставляющих для диазотипной светочувствительной бумаги⁴³⁴. Хинолиниевые соли являются весьма чувствительными реактивами для микроопределения висмута^{370, 371} и персульфат-иона⁴³⁵.

6. *Хинолиниевые красители*. Применение хиноцианиновых красителей в кинофотопромышленности в качестве сенсibilизаторов, десенсибилизаторов, суперсенсibilизаторов фотоэмульсий, фильтровых и противоореольных красителей широко известно^{101–105}. Хотя обычные цианиновые красители довольно светочувствительны, они образуют с некоторыми неорганическими гетерополикислотами, например фосформолибденовольфрамовой, очень светоустойчивые лаки, пригодные для крашения^{436, 437}. Некоторые типы хиноцианиновых и азокрасителей рекомендуются для окрашивания волокна, при этом выкраски обладают достаточной прочностью^{438–448}.

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^{447–449}.

Хиноцианиновые красители с успехом применяются в некоторых тонких гистохимических исследованиях^{450–452}, а также для изучения механизма действия антибиотиков на микробы⁴⁵³. Пинацианол⁴⁵⁴, цианин (хинолиновый синий)⁴⁵⁵ и неоцианин^{456, 457} являются сильными бактерицидами и рекомендованы для клинического применения.

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



«Стирил 430»

Хиноцианины и хиностирилы рекомендуются в качестве регуляторов роста растений^{472–478}. Хиршберг^{479, 480} 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 методом⁴⁸¹. Цианиновые красители хинолиниевых ряда могут применяться для определения Hg^{2+} , Ag^+ ^{432, 483}, Mg^{2+} ^{484, 485}, а также для открытия примесей первичных и вторичных аминов в третичных аминах⁴⁸⁶ и других определений⁴⁸⁷.

Была предложена методика анализа смесей анионных и катионных мыл с применением в качестве индикатора пинацианола^{488, 489}. 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^{22–25, 35, 37, 40–47, 102, 105, 350–359, 490–506}.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, Ж. ВХО им. Менделеева, 5, 498 (1960).
2. G. Williams, Jahresbericht, 1856, 534.
3. O. Doebner, W. Miller, Ber., 16, 2464 (1883).
4. S. Hoogewerff, W. A. van Dorp, 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. Cavalito, J. Am. Chem. Soc., 77, 3536 (1955).
9. N. A. Menshutkin, Ztschr. phys. Chem., 23, 123 (1897).
10. C. A. Winkler, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1935, 1147.
11. M. Katayanagi, Sh. Berpu, 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. C. Beyer, 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. унив., 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. Эльдерфильд, Гетероциклические соединения т. 4, ИЛ, М., 1955, стр. 168.
32. Ам. пат. 2578303; С. А., 46, 8680 (1952).
33. F. Weugand, W. Rupp, Ber., 83, 455 (1950).
34. F. Weugand, 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. унив., 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. König, 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-Kostič, P. Karrer, Helv. Chim. Acta, 39, 677 (1956).
52. W. Kummer, 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, C. r., 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. В. Emmert, H. Lauritzen, Ber., 71, 240 (1938).
69. Я. Михайленко, ЖРФХО, 61, 2253 (1929).
70. В. Emmert, O. Schneider, M. Koberne, Ber., 64, 950 (1931).
71. В. А. Измаильский, 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. Измаильский, Тр. IV совещ. по вопр. анилинокрасочной химии и техники, Изд. АН СССР, М., 1940.
75. В. А. Измаильский, Д. К. Сурков, ЖОХ, 13, 843, 852 (1943).
76. В. А. Измаильский, 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. Schock, 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. Katayanagi, 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. В. R. Brown, D. L. Hammick, В. 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. Перекалин, 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. Doja, Chem. Rev., 11, 273 (1932).
101. R. Schuloff, F. Sachs, Eders Handbuch der Photographie, III, 3 Verlag W. Knapp, Halle, 1932.
102. С. Е. К. 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 Dorp, 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. Zenno, J. Soc. Sci. Phot. (Japan), 14, 44 (1951); С. А., 47, 3733 (1953).
150. H. Zenno, 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. Стеценко, Укр. хим. ж., 19, 508 (1953).
163. А. И. Киприанов, А. В. Стеценко, Там же, 19, 517 (1953).
164. Ам. пат. 2778823; РЖХим., 1959, 54412.
165. Англ. пат., 785939; РЖХим., 1959, 72519.
166. A. V. 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. P. Nawiasky, 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, Мидзуно, 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. Keyes, 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. Isa, 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. Hori, 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 Dormael, 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. Пилюгин, Е. П. Опанасенко, С. В. Шинкоренко, ЖОХ, 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. A. Kaufmann, I. G. Valletto, Ber., **45**, 1736 (1912).
240. М. А. Атабекова, И. Н. Горбачева, И. И. Левкоев, 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. M. Maurin, Ann. Chim. (11), **4**, 301 (1935).
244. A. Meyer, H. Drutel, C. r., **205**, 462 (1937).
245. W. Cocker, D. G. Turner, J. Chem. Soc., **1940**, 57.
246. E. Ochiai, M. Katayanagi, T. Okamoto, J. Pharmac. Soc. Japan, **66**, i2 (1946); С. А., **45**, 6637 (1951).
247. M. Katayanagi, J. Pharm. Soc. Japan, **69**, 137 (1949); С. А., **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. Horwitz, 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. Fain, E. Franklin, J. C. Goan, W. Stump, M. West, J. Wilson, J. Org. Chem., **22**, 1110 (1957).
255. Англ. пат. 622236; С. А., **44**, 4809 (1950).
256. Англ. пат. 622273; С. А., **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. Левкоев, 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 таккай кайси (J. Soc. Scient. Photogr. Japan), **17**, I (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. Vach, J. Brunken, Пат. ГДР 12477; РЖХим., **1959**, 54413.
289. З. П. Сытник, Л. Д. Жилина, Э. Б. Лифшиц, ДАН, **114**, 343 (1957).
290. И. И. Левкоев, Н. П. Свешников, Э. Б. Лифшиц, ДАН, **74**, 275 (1950).
291. F. Gröhnke, 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. Стеценко, ЖОХ, **23**, 1912 (1953).
295. Н. Зелло, 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. Hamer, 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. Hiho, 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. Hamer, R. J. Rathbone, B. S. Winton, J. Chem. Soc., **1947**, 1434.
306. Англ. пат. 629106; C. A., **44**, 7688 (1950).
307. F. M. Hamer, R. J. Rathbone, B. S. Winton, J. Chem. Soc., **1948**, 1872.
308. J. D. Kendall, J. R. Majer, J. Chem. Soc., **1948**, 690.
309. Ам. пат. 2397013; C. A., **40**, 3350 (1946).
310. Г. Дзенно, 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. Larivé, 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. Graubag, 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. Hamer, J. Chem. Soc., **1937**, 907.
338. J. D. Kendall, D. J. Fry, Ам. пат. 2394067, C., **40**, 2400 (1946).
339. Ам. пат. 2646409; РЖХим., **1954**, 40475.
340. F. M. Hamer, J. Chem. Soc., **125**, 1348 (1924).
341. M. Katayanagi, J. Pharmac. Soc. Japan, **69**, 240 (1949); C. A., **44**, 1987 (1950).
342. Англ. пат. 571025; C. A., **40**, 7024 (1946).
343. E. Rosenhauer, Ber., **57**, 1291 (1924).
344. E. Rosenhauer, J. prakt. Chem. **107**, [2], 232 (1924).
345. J. E. Humphries, J. Chem. Soc., **1926**, 374.
346. E. Königs, H. Büren, 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. Atak, 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. Чернів. 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. Чернів. 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. A. Nantsch, M. Kalb, Ber., 32, 3109 (1899).
363. J. C. Aston, P. A. Lasselle, J. Am. Chem. Soc., 56, 426 (1934).
364. A. Claus, H. Nowitz, J. prakt. Chem., 43 [2], 505 (1891).
365. H. Lempert, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1934, 1419.
366. J. P. Saxena, W. H. Stafford, Там же, 1959, 1579.
367. А. М. Симонов, ЖОХ, 20, 320 (1950).
368. С. М. Harris, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales (Australia) 85, 138 (1952); С. А., 47, 1525 (1953).
369. Пат. ФРГ 9565540; РЖХим., 1959, 9363.
370. P. Krumholz, 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. хім. 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. Лишневская, ЖОХ, 28, 2560 (1958).
378. F. Kröhnke, J. prakt. Chem., 6, [4], 235 (1958).
379. A. H. Blatt, H. 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, I, 672.
383. Герм. пат. 661804; С., 1938, II, 3160.
384. K. Menzl, 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. Labruyere, 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. P. N. Bhatt, T. N. Mehta, V. B. Thosar, 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. Австрийск. 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**, II, 2792.
415. Ам. пат. 2512789; С. А., **44**, 10739 (1950).
416. Ам. пат. 2566132; С. А., **46**, 5091 (1952).
417. Н. 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. Fienness, 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. Horclois, C. r., **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 ¹⁰⁴, 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. Докушинин, Я. Б. Штейнберг, Ж. ВХО им. Менделеева, **5**, 239 (1960).
447. S. Hünig, H. Werner, Lieb. Ann., **628**, 46 (1959).
448. Ам. пат. 2893816; РЖХим., **1960**, 78361.
449. И. С. Иоффе, Н. А. Селезнева, ЖОХ, **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. Dufrenoy, 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. Fiskien, 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. Харьк. унив.* **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. Фэрстер, *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. Измаильский, *Хим. наука и пром.*, **3**, 232 (1958).
502. H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 1441 (1948).
503. K. Shibata, *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