

УДК 547.712.752+668.819

И.Г. Давиденко, Ю.Л. Сломинский, А.Д. Качковский, А.И. Толмачев

ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ — ПРОИЗВОДНЫЕ 7,8-ДИГИДРОБЕНЗО[*cd*]-ФУРО[2,3-*f*]ИНДОЛА

На основе производных новой гетероциклической системы 7,8-дигидробензо[*cd*]фуоро[2,3-*f*]индола синтезированы полиметиновые красители (ПК). Показано, что дигидрофурановый цикл, приконденсированный по 6,7-положениям остатка бензо[*cd*]индола, значительно сильнее углубляет окраску ПК, полученных на его основе, чем алкоксильные заместители. Влияние заместителей в мезо-положении хромофора синтезированных пентаметинцианинов находится в соответствии с правилом Ферстера–Дьюара–Нотта.

Одними из наиболее глубоко окрашенных ПК являются производные бензо[*cd*]индола. Первые катионные ПК на основе этого гетероцикла получены давно [1, 2]. Синтезированы также основания монометинцианинов [3], красители стирилы [4, 5], монометинцианины [6], тетракарбоцианины [7] и скварилиевые красители [8, 9]. Изучена ассоциация карбоцианинов в бинарных смесях растворителей [10]. Исследована цветность ПК производных бензо[*cd*]индола с заместителями различной электронной природы в 6-м положении гетероостатков [11, 12]. Показано, что электронодонорные заместители ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NR}_2$ ) вызывают наибольший батхромный сдвиг максимума поглощения. Опираясь на этот факт, с целью исследования возможности

получения еще более глубоко окрашенных ПК нами был разработан синтез новой полиядерной гетероциклической системы, содержащей приконденсированный к бензо[*cd*]индолу в 6,7-положениях дигидрофурановый цикл [13, 14]. В настоящей работе описан синтез и спектральные свойства полученных на основе этой гетероциклической системы карбоцианинов, дикарбоцианинов как без заместителей в хромофоре, так и замещенных, а также трикарбоцианина.

В сообщениях [13, 14] описан синтез производных поликонденсированной системы 7,8-дигидробензо[*cd*]фуоро[2,3-*f*]индола строения 1 а,б. Были изучены некоторые химические превращения полученного гетероцикла. синтезированы красители

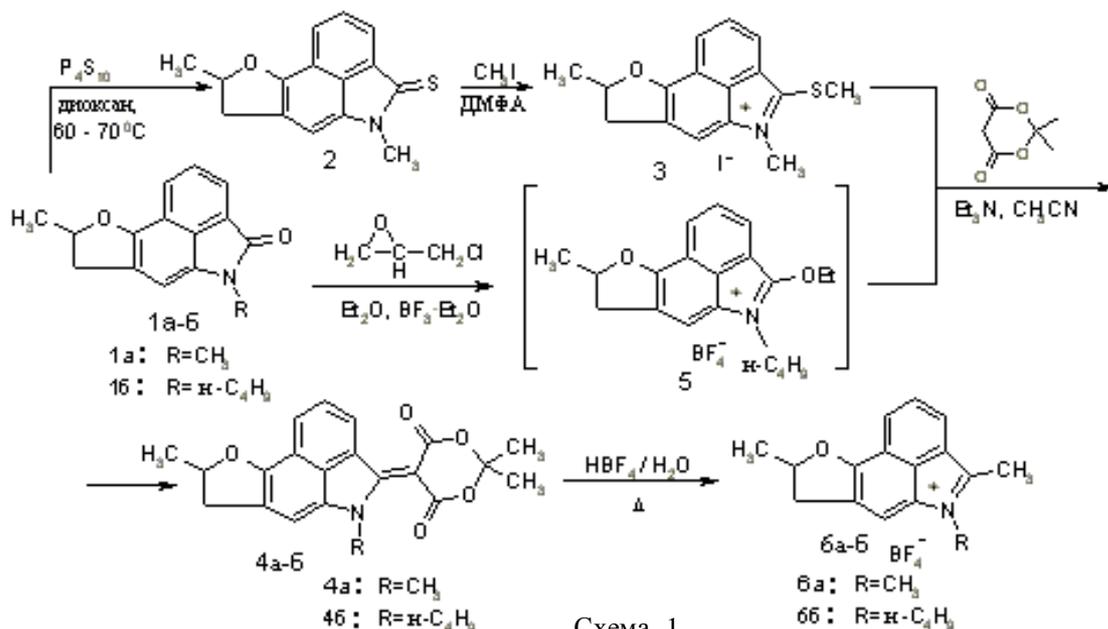


Схема 1.

© И.Г. Давиденко, Ю.Л. Сломинский, А.Д. Качковский, А.И. Толмачев, 2008

лей, в частности с использованием соли 3 мероцианин 4 а.

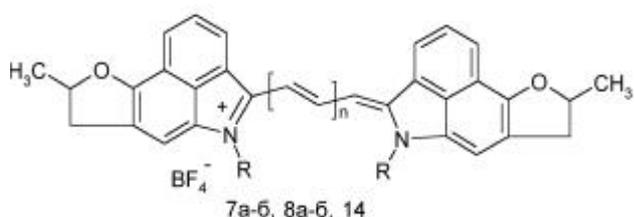
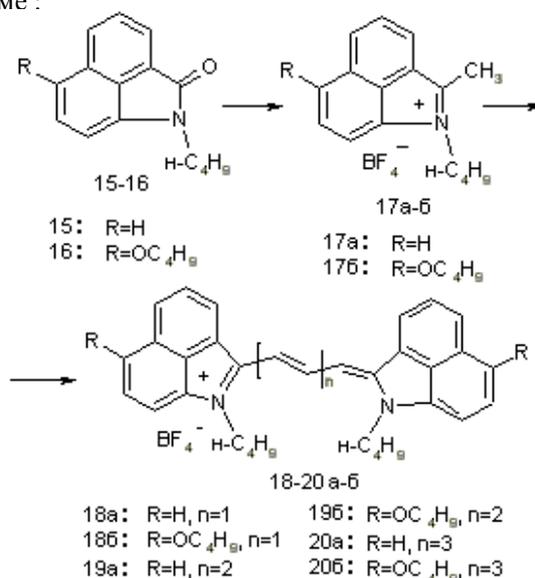
В настоящей работе действием борфтористоводородной кислоты на мероцианин 4 а, как это описано ранее для производных других азотистых гетероциклов [15], получена четвертичная соль 6 а с выходом 83 %. Второй, разработанный нами, способ получения аналогичных четвертичных солей заключается в том, что соль Меервейна в момент ее образования реагирует с соединением типа 1. Полученный таким образом исходя из 1 б 5-бутил-4-этокси-8-метил-7,8-дигидробензо[сd]фуоро[2,3-*f*]индолий тетрафторборат (5) без выделения вводили в реакцию с кислотой Мельдрума. Образовавшийся мероцианин 4 б также не выделяли, а в том же реакторе разлагали борфтористоводородной кислотой до четвертичной соли. Таким путем соль 6 б получена с 76 %-м выходом в расчете на 1 б (схема 1).

Эти четвертичные соли были использованы для получения ряда полиметиновых красителей. Так, конденсацией с триэтилортоформиатом в среде уксусного ангидрида и пиридина или с хлоргидратами дианилов малонового или глутаконового альдегидов в среде уксусного ангидрида в присутствии триэтиламина в атмосфере инертного газа были получены симметричные карбоцианины 7 а,б, дикарбоцианины 8 а,б и трикарбоцианин 14.

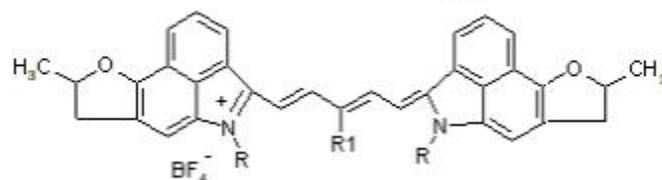
Синтезированы также пентаметинцианины 9—14 (схема 2), содержащие заместители различной электронной природы в мезо-положении хромофора. Их синтез проведен конденсацией четвер-

тичных солей 6 соответственно с *N*-фенил-*N*-[3-анилино-2-метилпроп-2-енилиден]аммоний хлоридом, 3,4-дигидро-2Н-пиран-5-карбальдегидом [16], 5,6-дигидро-1,4-диоксин-2-карбальдегидом [16], *N*-фенил-*N*-[3-анилино-2-хлоропроп-2-енилиден]аммоний хлоридом и гидратом натриевой соли 2-цианмалонового альдегида [17].

Для выяснения влияния приконденсированного дигидрофуранового цикла на цветность ПК производных бензо[сd]индола нами были синтезированы соответствующие незамещенные и 6,6'-дибутоксизамещенные красители 18—20 а-б по следующей схеме :



7а: R=CH<sub>3</sub>, n=1    8а: R=CH<sub>3</sub>, n=2  
7б: R=н-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>, n=1    8б: R=н-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>, n=2  
14: R=н-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>, n=3



9: R=н-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>  
10: R=н-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>, R<sub>1</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH  
11: R=н-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>, R<sub>1</sub>=O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH  
12: R=н-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>, R<sub>1</sub>=Cl  
13: R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=CN

Схема 2.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что ПК 7 а,б; 8 а,б; 14 на основе нового гетероцикла поглощают значительно глубже ( $\Delta\lambda \geq 100$  нм), чем производные бензо[сd]индолия 18 а, 19 а, 20 а. Влияние приконденсированного дигидрофуранового цикла на величину батохромного сдвига максимума поглощения почти в два раза больше, чем буюкси-группы (ср. 7 б, 8 б, 14 с 18 б, 19 б, 20 б соответственно). Большой батохромный сдвиг максимума поглощения у красителей производных 8-метил-7,8-дигидробензо[сd]фуоро[2,3-*f*]индолия по сравнению с красителями на основе 6-буюксибензо[сd]индолия связан с большими электронодонорными свойствами дигидрофуранового фрагмента по сравнению с буюксигруппой за счет плоскостного расположения первого в гетероостатке. Аналогичный эффект углубления окраски известен в ряду дифенилметановых красителей при переходе от производных диалкиланилина к производным юлолидина [18]. Описано изменение электронодонорных свойств алкоксильной группы в зависимости от угла ее поворота

Т а б л и ц а 1

## Характеристики длинноволновых полос поглощения красителей

Соединение	Метанол				Дихлорметан			
	$\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon \cdot 10^{-4}$ л/моль·см)	$\Delta\lambda$ , нм	$\Delta\nu^B$ , см <sup>-1</sup>		$\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon \cdot 10^{-4}$ л/моль·см)	$\Delta\lambda$ , нм	$\Delta\nu^B$ , см <sup>-1</sup>	
7 а	782 (5.33), 864 (9.74)	104 <sup>a</sup>	1848		800	888 <sup>Г</sup>	119 <sup>a</sup>	1052
7 б	791 (5.51), 872 (10.27)	112 <sup>a</sup>	1792		801 (6.72), 892 (13.71)		123 <sup>a</sup>	1026
8 а	866 (7.24), 960 (16.07)	100 <sup>a</sup>	1010		879 (6.71), 989 (18.6)		114 <sup>a</sup>	788
8 б	868 (7.91), 967 (18.96)	107 <sup>a</sup>	920		884 (8.05), 993 (23.45)		118 <sup>a</sup>	762
9	866 (6.58), 965 (15.49)	-2 <sup>б</sup>	951		880 (6.35), 990 (18.40)		-3 <sup>б</sup>	759
10	866 (5.70), 963 (13.00)	-4 <sup>б</sup>	967		879 (5.49), 988 (14.90)		-5 <sup>б</sup>	785
11	877 (7.07), 984 (16.86)	17 <sup>б</sup>	957		902 (5.89), 1013 (17.05)		20 <sup>б</sup>	776
12	864 (7.37), 964 (17.18)	-3 <sup>б</sup>	896		882 (6.45), 992 (18.68)		-1 <sup>б</sup>	724
13	815 (6.85), 904 (14.80)	-63 <sup>б</sup>	1019		843 (6.89), 935 (18.20)		-54 <sup>б</sup>	816
14	958 (7.74), 1083 (14.40)	109 <sup>a</sup>	1707		981 (6.99), 1112 (19.30)		117 <sup>a</sup>	835
18 а	692 (5.73), 760 (13.28)	—	910	698 (5.90),	769 (15.20)	—	758	
18 б	743 (6.58), 819 (13.42)	59 <sup>a</sup>	1792		752 (6.42), 834 (14.31)		65 <sup>a</sup>	1026
19 а	775 (7.60), 860 (23.44)	—	697		787 (7.13), 875 (26.80)		—	630
19 б	824 (7.93), 917 (21.09)	57 <sup>a</sup>	773	840 (7.52),	937 (24.00)	62 <sup>a</sup>	678	
20 а	876 (9.41), 974 (22.56)	—	839		890 (7.54), 995 (28.31)		—	623
20 б	926 (9.39), 1033 (19.89)	59 <sup>a</sup>	987		946 (9.47), 1057 (29.96)		62 <sup>a</sup>	725

<sup>a</sup> Величина батохромного сдвига при переходе от красителей 18 а, 19 а, 20 а; <sup>б</sup> сдвиги максимумов поглощения

в производных бензола [19], а также влияния ее плоскостного расположения в полиметиновой цепи на цветность красителей [20, 21]. Согласно работе [22] рассчитана эффективная длина ядра 5,8-диметил-7,8-дигидробензо[сd]фуоро[2,3-*f*]индолия, которая равна 7.6. Величины батохромного смещения максимумов поглощения при переходе от красителей производных незамещенного бензо[сd]индолия к производным 6-бутокси-бензо[сd]индолия и 8-метил-7,8-дигидробензо[сd]фуоро[2,3-*f*]индолия больше приблизительно на 10 нм для растворов в дихлорметане, чем для растворов в метаноле. Это, очевидно, связано с тем, что в последнем растворителе за счет образования водородной связи снижаются электронодонорные свойства кислородсодержащих (-O-) группировок. Как видно из данных табл. 1, для растворов в хлористом метиле красители 7, 8, 14 обладают более широкой полосой поглощения по сравнению с красителями 18—20.

Интересно также сравнить величины виниленового сдвига,  $V = \lambda_{\max}(n+1) - \lambda_{\max}(n)$ , в винилогических сериях цианиновых красителей: незамещенных, с алкокси-группой в положении C<sub>6</sub> бензо[сd]-индолия и с дигидрофурановым циклом, при конденсированном по положениям C<sub>6</sub> и C<sub>7</sub>. Сравнение соответствующих величин в табл. 1 для растворов красителей в дихлорметане дает следующие

результаты:  $V = 106$  нм и  $120$  нм в ряду незамещенных красителей 18 а, 19 а и 20 а. Изменение строения концевых гетероостатков приводит к некоторому уменьшению первого виниленового сдвига (при сравнении пары красителей с  $n=1$  и  $n=2$ :  $103$  нм — для цианинов с алкокси-группой и  $101$  нм — для цианинов, содержащих дигидрофурановый цикл; в то время как второй виниленовый сдвиг,  $V = \lambda_{\max}(n=3) - \lambda_{\max}(n=2)$ , практически не меняется:  $120$  нм для пары красителей 19 б, 20 б и  $119$  нм для соединений 8 б, 14. Причиной такого эффекта может быть, по-видимому, взаимодействие длинноволнового перехода красителя с близлежащими локальными уровнями в самом гетероцикле [23, 24]. При удлинении полиметиновой цепи нижний вакантный и, особенно, верхний занятый уровни, участвующие в первом переходе, смещаются так, что энергетическая щель при этом уменьшается, однако локальные уровни значительно менее чувствительны к введению новых виниленовых групп, вследствие чего расстояние между граничными уровнями и локальными уровнями увеличивается, а их взаимодействие, соответственно, уменьшается и не оказывает такого влияния на энергию первого перехода по сравнению с красителями с более коротким хромофором.

При сопоставлении спектральных свойств ди-

карбоцианинов 9—13, содержащих заместители различной электронной природы в мезо-положении, с красителями 8 а,б видно, что сдвиги максимумов поглощения подчиняются правилу Ферстера–Дюара–Нотта [25—27] — электронодонорный заместитель (–OAlk, кр. 11) приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения, а электроноакцепторные заместители (–Cl, –CN, кр. 12, 13) — к гипсохромному. Влияние на сдвиг максимума поглощения таких слабо электронодонорных заместителей, как CH<sub>3</sub>- или HO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-группы (кр. 9, 10) противоречит этому правилу, что наблюдалось и ранее [21].

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H растворов веществ записаны на приборе Varian VXR-300 (300 МГц) с внутренним стандартом ТМС, электронные спектры поглощения — на спектрофотометре Shimadzu UV-3100 в концентрации  $c=1\cdot 10^{-5}$  моль/л. Спектральные свойства всех синтезированных красителей приведены в табл. 1. Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа и спектров ЯМР <sup>1</sup>H синтезированных соединений приведены соответственно в табл. 2 и 3.

4,5,8-Триметил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]-

индолий тетрафторборат (6 а). Раствор 15 г (41 ммоль) мероцианина 4 а [14] в 50 мл уксусной кислоты и 70 мл 50 % HBF<sub>4</sub> кипятили 40 мин. При охлаждении выпадал осадок, его отфильтровывали, промывали 2 %-й соляной кислотой, Et<sub>2</sub>O. Выход соли 11 г (83 %). ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., J Гц): 1.58 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.3, CH<sub>3</sub>), 3.08 (с, 3H, CH<sub>2</sub>), 3.10–3.15 (м, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.61–3.69 (м, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.16 (с, 3H, NCH<sub>2</sub>), 5.43–5.48 (м, 1H, CH), 8.08 (дд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.8, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.5, ArH), 8.41 (с, 1H, ArH), 8.68 (д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.8, ArH), 8.94 (д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.5, ArH). λ<sub>max</sub> нм (ε·10<sup>4</sup> л/моль·см), дихлорметан: 284 (2.4), 328 (1.32), 390 (0.88), 511 (0.76).

5-Бутил-4,8-диметил-7,8-дигидробензо[cd]фуоро[2,3-f]индолий тетрафторборат (6 б). В литровый реактор загружали раствор 19.6 г (70 ммоль) 1 б в 150 мл сухого хлороформа, 19 мл (22.5 г, 240 ммоль) эпихлоргидрина, 65 мл сухого эфира. Смесь нагревали до кипения и прикапывали в течение 2 ч раствор 40 мл (46.16 г, 325 ммоль) эфирата трехфтористого бора в 80 мл сухого хлороформа. Затем кипятили еще 7 ч. Охлаждали под аргоном, растворители отгоняли в вакууме. К остатку приливали 85 мл сухого толуола и снова упаривали в вакууме

Т а б л и ц а 2

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений 6—20

Соединение	Выход, %	T <sub>пл</sub> , °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
6 а	83	240 (разл.)	59.09	4.80	4.40	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> BF <sub>4</sub> NO	59.11	4.96	4.31
6 б	76	200 (разл.)	62.21	5.86	3.74	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> BF <sub>4</sub> NO	62.15	6.04	3.81
7 а	26	>260	69.36	5.06	4.96	C <sub>33</sub> H <sub>29</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	69.24	5.11	4.89
7 б	36.5	>260	71.37	6.26	4.39	C <sub>39</sub> H <sub>41</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71.34	6.29	4.27
8 а	54.5	>260	70.30	5.38	4.86	C <sub>35</sub> H <sub>31</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70.25	5.22	4.68
8 б	53	>260	72.20	6.54	4.24	C <sub>41</sub> H <sub>43</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72.14	6.35	4.10
9	41	>260	72.36	6.50	4.19	C <sub>42</sub> H <sub>45</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72.41	6.51	4.02
10	20	>260	71.39	6.70	4.00	C <sub>44</sub> H <sub>49</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71.35	6.67	3.78
11	45	>260	69.71	6.41	3.78	C <sub>43</sub> H <sub>47</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	69.54	6.38	3.77
12	36	>260	68.79	5.80	4.03	C <sub>41</sub> H <sub>42</sub> BClF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68.68	5.90	3.91
13	43	>260	69.27	4.86	6.65	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	69.35	4.85	6.74
14	40	>260	72.60	6.29	—	C <sub>43</sub> H <sub>45</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72.88	6.40	3.95
16	83	Масло	76.48	7.93	4.76	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>	76.73	7.80	4.71
17 а	58	141–142	61.83	5.74	4.35	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> BF <sub>4</sub> N	61.77	5.83	4.50
17 б	56	128–130	62.74	6.57	3.96	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> BF <sub>4</sub> NO	62.68	6.84	3.65
18 а	46.5	251–252	72.60	6.19	5.20	C <sub>33</sub> H <sub>33</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	72.80	6.11	5.15
18 б	32	258–259	71.42	7.28	4.13	C <sub>41</sub> H <sub>49</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71.51	7.17	4.07
19 а	61	243–244	73.67	6.13	5.04	C <sub>35</sub> H <sub>35</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	73.69	6.18	4.91
19 б	55	211–212	72.29	7.10	3.98	C <sub>43</sub> H <sub>51</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72.26	7.19	3.92
20 а	39	201–202	74.43	6.36	4.73	C <sub>37</sub> H <sub>37</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	74.50	6.25	4.70
20 б	45	129–130	72.83	7.28	3.80	C <sub>45</sub> H <sub>53</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	72.97	7.21	3.78

## Т а б л и ц а 3

Данные ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии синтезированных ПК

ПК	ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д., J, Гц
7 а**	1.52 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.5$ , $2\text{CH}_3$ ), 2.89–2.94 (м, 2H, $2\text{CH}_2$ ), 3.40–3.46 (м, 2H, $2\text{CH}_2$ ), 3.69 (с, 6H, $2\text{NCH}_3$ ), 5.16–5.22 (м, 2H, $2\text{CH}$ ), 6.75 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.2$ , $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\gamma$ ), 7.38 (с, 2H, ArH), 7.85 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH), 8.04 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , ArH), 8.28 (с, 2H, ArH), 8.61 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13$ , $\text{CH}_\beta$ )
7 б**	0.96 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.41–1.46 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.54 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=5.7$ , $2\text{CH}_3$ ), 1.71–1.78 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.98–3.01 (м, 2H, $2\text{CH}_2$ ), 3.50–3.57 (м, 2H, $2\text{CH}_2$ ), 4.20 (м, 4H, $2\text{NCH}_2$ ), 5.23–5.31 (м, 2H, $2\text{CH}$ ), 6.89 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$ , $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\gamma$ ), 7.52 (с, 2H, ArH), 7.90 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH), 8.10 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , ArH), 8.39 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , ArH), 8.76 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13$ , $\text{CH}_\beta$ )
8 а**	1.51 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ , $2\text{CH}_3$ ), 2.49–2.58 (м, 2H, $2\text{CH}_2$ ), 2.81–2.89 (м, 2H, $2\text{CH}_2$ ), 3.48 (с, 6H, $2\text{NCH}_3$ ), 5.17–5.21 (м, 2H, $2\text{CH}$ ), 6.37 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$ , $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$ ), 6.72 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=11.5$ , $\text{CH}_\gamma$ ), 7.12 (с, 2H, ArH), 7.74 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH), 7.94 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH), 8.15 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=12.0$ , $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta'$ ), 8.46 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , ArH)
8 б**	0.94 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ , $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.35–1.45 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.53 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ , $2\text{CH}_3$ ), 1.65–1.75 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.92–3.00 (м, 2H, $2\text{CH}_2$ ), 3.44–3.52 (м, 2H, $2\text{CH}_2$ ), 4.10 (м, 4H, $2\text{NCH}_2$ ), 5.18–5.28 (м, 2H, $2\text{CH}$ ), 6.62 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$ , $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$ ), 6.91 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=12.0$ , $\text{CH}_\gamma$ ), 7.39 (с, 2H, ArH), 7.84 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH), 8.07 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH), 8.39 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=12.0$ , $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta'$ ), 8.69 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , ArH)
9**	0.95 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.36–1.46 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.53 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ , $2\text{CH}_3$ ), 1.69–1.79 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.22 (с, 3H, $\text{CH}_3$ ), 2.94–3.01 (м, 2H, $\text{CH}_2$ ), 3.46–3.57 (м, 2H, $\text{CH}_2$ ), 4.16–4.26 (м, 4H, $2\text{NCH}_2$ ), 5.17–5.29 (м, 2H, CH), 6.55 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$ , $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$ ), 7.42 (с, 2H, ArH), 7.83 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH), 8.06 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , ArH), 8.24 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$ , $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta'$ ), 8.77 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH)
10**	0.94 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.37–1.46 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.53 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ , $2\text{CH}_3$ ), 1.70–1.79 (м, 6H, $3\text{CH}_2$ ), 2.78–2.87 (м, 2H, $\text{CH}_2$ ), 2.94–3.05 (м, 2H, $\text{CH}_2$ ), 3.48–3.50 (м, 4H, $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.19–4.30 (м, 4H, $2\text{NCH}_2$ ), 4.73 (с, 1H, OH), 5.19–5.31 (м, 2H, CH), 6.65 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$ , $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$ ), 7.48 (с, 2H, ArH), 7.88 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH), 8.10 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH), 8.28 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$ , $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta'$ ), 8.81 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , ArH)
11**	0.93 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.40–1.48 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.53 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ , $2\text{CH}_3$ ), 1.68–1.74 (м, 4H, $2\text{CH}_2$ ), 2.93–3.01 (м, 2H, $\text{CH}_2$ ), 3.48–3.57 (м, 2H, $\text{CH}_2$ ), 3.84–3.87 (м, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.08–4.10 (м, 2H, $\text{OCH}_2$ ), 4.12–4.14 (м, 4H, $2\text{NCH}_2$ ), 5.22–5.38 (м, 3H, $2\text{CH}$ , OH), 6.80 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$ , $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$ ), 7.43 (с, 2H, ArH), 7.87 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH), 8.00–8.15 (м, 4H, ArH, $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta'$ ), 8.73–8.80 (м, 2H, ArH)
12**	0.96 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.35–1.45 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.53 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ , $2\text{CH}_3$ ), 1.70–1.80 (м, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.93–3.01 (м, 2H, $\text{CH}_2$ ), 3.45–3.54 (м, 2H, $\text{CH}_2$ ), 4.14–4.26 (м, 4H, $2\text{NCH}_2$ ), 5.18–5.29 (м, 2H, CH), 6.56 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$ , $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$ ), 7.56 (с, 2H, ArH), 7.85 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH), 8.09 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 8.42 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$ , $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta'$ ), 8.76 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH)
14**	0.93 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.37–1.43 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.53 (д, 6H, $^3J_{\text{HH}}=5.7$ , $2\text{CH}_3$ ), 1.62–1.71 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.88–2.98 (м, 2H, $\text{CH}_2$ ), 3.42–3.50 (м, 2H, $\text{CH}_2$ ), 4.01–4.05 (м, 4H, $2\text{NCH}_2$ ), 5.17–5.21 (м, 2H, CH), 6.62 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=14.0$ , $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$ ), 6.77 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$ , $\text{CH}_\gamma+\text{CH}_\gamma'$ ), 7.31 (с, 2H, ArH), 7.53 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$ , $\text{CH}_\delta$ ), 7.74 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.4$ , $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , ArH), 7.79–8.01 (м, 4H, $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta'$ , ArH), 8.40–8.46 (м, 2H, ArH)
18 а***	0.97 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.43–1.52 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.82–1.91 (м, 2H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.39 (т, 4H, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ , $2\text{NCH}_2$ ), 7.20 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$ , $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$ ), 7.71–7.76 (м, 4H, ArH), 7.87–7.90 (м, 2H, ArH), 8.06 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 8.35 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 8.65 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , ArH), 9.20 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$ , $\text{CH}_\beta$ )
18 б**	0.96 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ , $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.01 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.39–1.49 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.51–1.61 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.75–1.88 (м, 8H, $4\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.15 (т, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.3$ , $2\text{NCH}_2$ ), 4.24–4.32 (м, 4H, $2\text{OCH}_2$ ), 6.91 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=14.0$ , $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$ ), 6.97 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , ArH), 7.52 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , ArH), 7.97 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 8.27 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 8.43 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH), 8.80 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$ , $\text{CH}_\beta$ )

ПК	ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д., $J$ , Гц
19 а***	0.95 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.3$ , $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.41–1.51 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.71–1.80 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.28–4.32 (м, 4H, $2\text{NCH}_2$ ), 6.91 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$ , $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$ ), 7.12 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=12.5$ , $\text{CH}_\gamma$ ), 7.59 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=6.9$ , ArH), 7.67 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH), 7.80 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 7.97 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH), 8.29 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 8.75 (дд, 2H, $^3J_{\text{HH}}=12.5$ , $^3J_{\text{HH}}=13.0$ , $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta'$ ), 8.88 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH)
19 б**	0.95 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.00 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.35–1.47 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.48–1.59 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.68–1.85 (м, 8H, $4\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.10 (т, 4H, $^3J_{\text{HH}}=6.3$ , $2\text{NCH}_2$ ), 4.17–4.19 (м, 4H, $2\text{OCH}_2$ ), 6.59 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=14.0$ , $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$ ), 6.85 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$ , $\text{CH}_\gamma$ ), 6.92 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 7.38 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.4$ , ArH), 7.87 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , ArH), 8.17 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 8.34 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$ , $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta'$ ), 8.68 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , ArH)
20 а**	0.98 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , $2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.41–1.53 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.75–1.85 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.25–4.33 (м, 4H, $2\text{NCH}_2$ ), 6.88 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$ , $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$ ), 6.91 (т, 2H, $J_{\text{HH}}=13.0$ , $\text{CH}_\gamma+\text{CH}_\gamma'$ ), 7.50 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ , ArH), 7.63 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , ArH), 7.73 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.4$ , ArH), 7.86 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$ , $\text{CH}_\delta$ ), 7.89 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 8.19 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.4$ , ArH), 8.36 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.0$ , $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta'$ ), 8.65 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , ArH)
20 б***	0.94 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.2$ , $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.00 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.37–1.48 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.51–1.58 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.71–1.80 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.81–1.90 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.09–4.18 (м, 8H, $2\text{NCH}_2$ , $2\text{OCH}_2$ ), 6.65 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.5$ , $\text{CH}_\alpha+\text{CH}_\alpha'$ ), 6.74 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=12.5$ , $\text{CH}_\gamma+\text{CH}_\gamma'$ ), 6.92 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 7.35 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 7.60 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}}=12.5$ , $^3J_{\text{HH}}=13.5$ , $\text{CH}_\delta$ ), 7.81 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , ArH), 8.01 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}}=13.2$ , $\text{CH}_\beta+\text{CH}_\beta'$ ), 8.15 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 8.48 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , ArH)

\* Для растворов в  $\text{CDCl}_3$ , \*\* в  $\text{DMCO}-d_6$ , \*\*\* в  $\text{DMCO}-d_6$  в присутствии  $\text{CF}_3\text{COOD}$ , \*\*\*\* в  $\text{CF}_3\text{COOD}$ .

под аргоном. (Температура бани при всех отгонках должна быть не выше  $60^\circ\text{C}$ ). Операцию повторяли дважды. К полученной соли 5 вливали 50 мл абсолютного этанола, растворяли смолистый остаток и присыпали 14 г (100 ммоль) кислоты Мельдрума. После того как кислота растворится быстро прикапывали 49.3 мл (35.78 г, 350 ммоль) триэтиламина при  $20\text{--}25^\circ\text{C}$ . Фиолетовый раствор мероцианина 4 б при комнатной температуре выдерживали в течение 5 ч. Затем вливали 95 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и кипятили сначала с воздушным холодильником 30 мин, вливали 5 мл 50 %-й  $\text{HBF}_4$  кипятили еще 30 мин. Охлаждали, вливали 250 мл воды и 25 мл 50 %-й  $\text{HBF}_4$ , перемешивали еще 15 мин. Соль экстрагировали  $3 \times 150$  мл  $\text{CHCl}_3$ . Хлороформный слой промывали слегка подкисленной водой, упаривали на роторе. Вливали 30 мл метанола и снова упаривали. К остатку приливали 100 мл сухого эфира, фильтровали. Выход соли 17 г. Для получения чистой соли ее растворяли в 160 мл хлористого метилена при комнатной температуре, добавляли 1 г активированного угля, фильтровали и осаждали 250 мл петролейного эфира. Через 15 мин отфильтровывали соль. На фильтре промывали 25 мл смеси хлористого метилена с петролейным эфиром (1:2), сухим диэти-

ловым эфиром. Сушили в темном месте на воздухе. Выход 15.4 г (76 %). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$  Гц): 0.96 (т, 3H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.4–1.4 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.58 (д, 3H,  $^3J_{\text{HH}}=6.3$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.8–1.9 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.10–3.15 (м, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.61–3.69 (м, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.61 (т, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.43–5.50 (м, 1H,  $\text{CH}$ ), 8.09 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.8$ ,  $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH), 8.47 (с, 1H, ArH), 8.68 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , ArH), 8.94 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH).  $\lambda_{\text{max}}$  нм ( $\epsilon \cdot 10^4$  л/моль·см), дихлорметан: 284 (2.08), 329 (1.22), 391 (0.75), 514 (0.69).

1-Бутилбензо[cd]индол-2(1H)-он (15) был синтезирован по методике, описанной в [28]. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.96 (т, 3H,  $^3J_{\text{HH}}=7.5$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.37–1.50 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.72–1.82 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.92 (т, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=7.5$ ,  $\text{NCH}_2$ ), 6.90 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.0$ , ArH), 7.45 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.0$ ,  $^3J_{\text{HH}}=8.4$ , ArH), 7.51 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=8.4$ , ArH), 7.70 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.0$ ,  $^3J_{\text{HH}}=8.4$ , ArH), 7.99 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=8.4$ , ArH), 8.05 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.0$ , ArH).

6-Бутокси-1-бутилбензо[cd]индол-2(1H)-он (16). К нагретому до  $70^\circ\text{C}$  раствору 53.3 г (220 ммоль) 1-бутил-6-гидроксибензо[cd]индол-2(1H)-она [14] в 140 мл безводного ДМФА при перемешивании присыпали 152 г (1.1 моль) растертого прокаленного поташа. При интенсивном перемешивании и температуре  $70^\circ\text{C}$  прикапывали 33 мл (53.3 г, 220 ммоль)

1-иодбутана за 3 ч. Реакционную массу при этой же температуре перемешивали 1 ч. Массу фильтровали, осадок на фильтре промывали горячим ДМФА (2×30 мл) и хлороформом (3×30 мл), растворители упаривали. Остаток растворяли в бензоле и хроматографировали на окиси алюминия. Выход 54 г (83 %). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.96 (т, 3H,  $^3J_{\text{HH}}=7.3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.03 (т, 3H,  $^3J_{\text{HH}}=7.3$ ,  $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.36–1.49 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.53–1.65 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.71–1.81 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.85–1.94 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.90 (т, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=7.3$ ,  $\text{NCH}_2$ ), 4.10 (т, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=7.3$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 6.65 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.7$ , ArH), 6.76 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.7$ , ArH), 7.68 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.1$ ,  $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 8.07 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.1$ , ArH), 8.26 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH).  $\lambda_{\text{max}}$  нм ( $\epsilon \cdot 10^4$  л/моль·см), дихлорметан: 267 (1.89), 284 (1.00), 400 (0.44).

1-Бутил-2-метилбензо[cd]индолий тетрафторборат (17 а) получен аналогично 6 б с выходом 58 %. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 1.01 (т, 3H,  $^3J_{\text{HH}}=7.3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.47–1.57 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.99–2.10 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.16 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.62 (т, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=7.5$ ,  $\text{NCH}_2$ ), 7.91 (т, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , ArH), 8.06 (т, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , ArH), 8.12 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH), 8.30 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 8.61 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 8.66 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.5$ , ArH).  $\lambda_{\text{max}}$  нм ( $\epsilon \cdot 10^4$  л/моль·см), дихлорметан: 244 (1.47), 334 (1.29), 363 (1.09), 378 (1.28).

Соль 17 б получена аналогично. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.96 (т, 3H,  $^3J_{\text{HH}}=7.3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.06 (т, 3H,  $^3J_{\text{HH}}=7.3$ ,  $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.42–1.49 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.58–1.66 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.90–2.00 (м, 4H,  $2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.30 (т, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=7.2$ ,  $\text{NCH}_2$ ), 4.64 (т, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=7.4$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 7.07 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 7.96 (дд, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.8$ ,  $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 8.18 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.8$ , ArH), 8.67 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH), 8.71 (д, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=8.1$ , ArH).  $\lambda_{\text{max}}$  нм ( $\epsilon \cdot 10^4$  л/моль·см), дихлорметан: 272 (1.14), 326 (1.21), 389 (0.66), 452 (0.67).

4-[3-(5,8-Диметил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден)проп-1-енил]-5,8-диметил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индолий тетрафторборат (7 а). В атмосфере аргона раствор 0.65 г (2 ммоль) четвертичной соли 6 а, 0.65 мл диэтоксиметилацетата и 0.08 мл (0.08 г, 1 ммоль) пиридина в 4 мл уксусного ангидрида кипятили 2 мин. Краситель выпадал из кипящего раствора. Через 3 ч осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством уксусного ангидрида, толуолом, спиртом, метанолом, ацетонитрилом (2×1 мл), диэтиловым эфиром. Краситель (0.2 г) кипятили с 1.5 мл метанола, фильтровали, промывали эфиром. Выход 0.15 г (26 %).

Красители 7 б, 18 а–б были синтезированы

аналогично из соответствующих солей. Чистый краситель 7 б получен переосаждением изопропанолом из ацетонитрила. Красители 18 а, б очищали кристаллизацией из смеси ацетонитрил—этанол (1:3).

4-[5-(5,8-Диметил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден)пента-1,3-диенил]-5,8-диметил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индолий тетрафторборат (8 а). В атмосфере аргона раствор 0.325 г (1 ммоль) соли 6 а, 0.13 г (0.5 ммоль) хлоргидрата дианила малонового альдегида в 3 мл уксусного ангидрида в присутствии 0.14 мл (1 ммоль) триэтиламина кипятили 2 мин. Через 2 ч осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром (2×3 мл), переосаждали из нитрометана изопропанолом. Выход 0.16 г (54.5 %).

Краситель 8 б получен аналогично. Очищали переосаждением из ацетонитрила изопропанолом.

5-Бутил-4-[5-(5-бутил-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден)-3-метилпента-1,3-диен-1-ил]-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индолий тетрафторборат (9). В атмосфере аргона раствор 0.55 г (1.5 ммоль) соли 6 б, 0.19 г (0.7 ммоль) N-фенил-N-[3-анилино-2-метилпропенилиден]аммоний хлорида в смеси 3 мл пиридина и 1 мл уксусного ангидрида в присутствии 0.20 мл (1.5 ммоль) триэтиламина кипятили 5 мин, осаждали 50 мл диэтилового эфира. Через 1 ч осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом (2×1 мл), диэтиловым эфиром (2×3 мл). Осадок кипятили 2 мин с 2 мл метанола, горячим фильтровали, переосаждали из нитрометана изопропанолом. Выход 0.20 г (41 %).

Краситель 12 был получен аналогично из соли 6 б и N-фенил-N-[3-анилино-2-хлорпропен-2-илиден]аммоний хлорида. Сырой осадок кипятили 2 мин в 1.5 мл  $\text{As}_2\text{O}_3$ , горячим фильтровали, на фильтре краситель промывали эфиром. Переосаждали из ацетонитрила изопропанолом.

5-Бутил-4-[5-(5-бутил-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден)-3-(3-гидроксипропил)пента-1,3-диен-1-ил]-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индолий тетрафторборат (10). В атмосфере аргона раствор 0.55 г (1.5 ммоль) соли 6 б, 0.15 г (1.3 ммоль) 3,4-дигидро-2H-пиран-5-карбальдегида [16] в смеси 3 мл пиридина и 1 мл уксусного ангидрида в присутствии 0.10 мл (0.75 ммоль) триэтиламина кипятили 2 мин, осаждали 50 мл диэтилового эфира. Через 1 ч осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом (2×1 мл), диэтиловым эфиром (2×3 мл). Осадок кипятили 2 мин с 2 мл метанола, горячим фильтровали, переосаждали из ацетонитрила диэтиловым эфиром. Выход 0.11 г (20 %).

Краситель 11 был получен аналогично из 1.5 ммоль соли 6 б и 0.14 г (1.23 ммоль) 5,6-дигидро-1,4-диоксин-2-карбальдегида [16]. Выход 0.25 г (45 %).

4-[3-Циано-5-(5,8-диметил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден)пента-1,3-диенил]-5,8-диметил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индолий тетрафторборат (13). Профильтрованный раствор 0.49 г (1.5 ммоль) соли 6 а, 0.10 г (0.75 ммоль) гидрата натриевой соли 2-цианмалонового альдегида [17] в смеси 4 мл ацетонитрила и 3 мл уксусного ангидрида в присутствии 0.10 мл (0.75 ммоль) триэтиламина кипятили 2 мин. Через 2 ч осадок отфильтровывали, промывали метанолом (3×3 мл), водой (3×3 мл), бензолом (3×2 мл), ацетонитрилом (4×2 мл), диэтиловым эфиром (2×3 мл). Осадок кипятили 2 мин с 5 мл ацетонитрила, фильтровали. Выход 0.20 г (43 %).

Краситель обладает низкой растворимостью, поэтому <sup>1</sup>H ЯМР спектр снимали в растворе CF<sub>3</sub>COOD. Судя по данным <sup>1</sup>H ЯМР спектра, CH<sub>α</sub> в протонированной форме красителя обменялись на D. Продукт существует в виде дисоли: 1.59 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.0, CHCH<sub>3</sub>), 1.60 (д, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.3, CHCH<sub>3</sub>), 3.04–3.13 (м, 2H, 2CH), 3.56–3.68 (м, 2H, 2CH), 4.19 (с, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.28 (с, 3H, NCH<sub>3</sub>), 5.42–5.50 (м, 2H, 2CHCH<sub>3</sub>), 7.49 (с, 1H, CH<sub>β</sub>), 7.90–8.02 (м, 5H, ArH+CH=C-CN), 8.65 (д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.8, ArH), 8.73 (д, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.8, ArH), 8.78 (д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.8, ArH).

5-Бутил-4-[(7-(5-бутил-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индол-4(5H)-илиден)гепта-1,3,5-триенил]-8-метил-7,8-дигидробензо[cd]фууро[2,3-f]индолий тетрафторборат (14). В атмосфере аргона раствор 0.37 г (1 ммоль) соли 6 б, 0.14 г (0.5 ммоль) хлоргидрата дианила глутаконового альдегида в смеси 4 мл ацетонитрила и 2 мл уксусного ангидрида в присутствии 0.28 мл (2 ммоль) триэтиламина нагревали при 50 °С 30 мин, осаждали 30 мл диэтилового эфира. Через 1 ч осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром (2×5 мл), переосаждали из метанола изопропанолом. Выход 0.14 г (40 %).

1-Бутил-2-[5-(1-бутилбензо[cd]индол-2(1H)-илиден)пента-1,3-диенил]бензо[cd]индолия тетрафторборат (19 а). К 0.35 г (1.35 ммоль) хлоргидрата дианила малонового альдегида добавляли 5 мл абсолютного спирта и нагревали до кипения. Затем вносили 0.93 г (3 ммоль) четвертичной соли 17 а, 2 мл уксусного ангидрида и прикапывали 0.45 мл (0.33 г, 3.2 ммоль) триэтиламина. Раствор кипятили 7 мин. Через 2 ч краситель отфильтровывали, промывали этанолом (2×3 мл), водой (2×5 мл), диэтиловым эфиром (2×5 мл), переосаждали из ацетонитрила этанолом. Выход 0.47 г (61 %).

Краситель 19 б получен аналогично с выходом 55 %.

1-Бутил-2-[7-(1-бутилбензо[cd]индол-2(1H)-илиден)гепта-1,3,5-триенил]бензо[cd]индолия тетрафторборат (20 а). Раствор 1 г (3.3 ммоль) соли 17 а, 0.43 г (1.5 ммоль) хлоргидрата дианила глутаконового альдегида в смеси 7 мл абсолютного этилового спирта и 2 мл уксусного ангидрида в присутствии 0.50 мл (3.6 ммоль) триэтиламина кипятили 5 мин, осаждали 20 мл диэтилового эфира. Через 2 ч осадок отфильтровывали, промывали уксусным ангидридом (2×1 мл), диэтиловым эфиром (2×5 мл). Краситель (0.44 г) растворяли в 8 мл ацетонитрила, фильтровали, осаждали 16 мл горячего этилового спирта. Выход 0.36 г (39 %).

Краситель 20 б был получен аналогично из соответствующей соли с выходом 45 %.

РЕЗЮМЕ. На основі похідних нової гетероциклічної системи 7,8-дигідробензо[cd]фууро[2,3-f]індолу синтезовано поліметинові барвники (ПБ). Показано, що дигідрофурановий цикл, приконденсований по 6,7-положенням гетерозалишку бензо[cd]індолу, значно поглиблює забарвлення ПБ, отриманих на його основі, порівняно з алкоксизамісниками. Вплив замісників у мезоположенні хромофору синтезованих пентаметинціанінів знаходиться у відповідності з правилом Ферстера-Дьюара-Нотта.

SUMMARY. Based on the new heterocyclic system, 7,8-dihydrobenzo[cd]furo[2,3-f]indole, polymethine dyes (PDs) have been synthesized. As shown, the dihydrofuran ring fused at positions 6 and 7 of the benzo[cd]indole nucleus deepens the colour of the corresponding PDs much more than the alkoxy groups introduced at the same positions. The effect of substituents at the meso position of the pentamethinecyanines obtained is consistent with the Foerster-Dewar-Knott rule.

1. Докунихин Н.С., Штейнберг Я.Б. // Журн. орган. химии. -1960. -**30**, № 3. -С. 1989—1992.
2. Штейнберг Я.Б. // Химия гетероцикл. соединений. -1973. -№ 3. -С. 340, 341.
3. Ficken G.E., Kendall J.D. // J. Chem. Soc. -1960. -№ 4. -P. 1537—1541.
4. Fubricius D. // Chem. Funct. Dyes. -1993. -№ 2. -P. 789—794.
5. Mitewa M, Mateeva N, Antonov L, Deligeorgiev T. // Dyes and Pigments. -1995. -**27**. -P. 219—225.
6. Gradjev N., Deligeorgiev T. // Ibid. -1994. -**24**. -P. 93—98.
7. Сломинский Ю.Л., Радченко И.Д., Ченелева Л.В. // Укр. хим. журн. -1992. - **58**, № 8. -С. 686, 687.
8. Dust M, Neumann P, Hauser P. Appl. DE 3.631.843; С.А., 1988; 109, 75205.
9. Shigeyuki Yagi, Yutaka Hyodo, Shinya Matsumoto

- et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. -2000. -4. -P. 599—603.
10. *Ishchenko A.A., Kramarenko F.G., Maydannic A.G. et al.* // J. Inf. Rec. Mater. -1991. -19, № 3. -P. 207—219.
  11. *Михайленко Ф.А., Василенко Н.П., Качковский А.Д. и др.* // Журн. орган. химии. -1982. -18, № 2. -С. 435—441.
  12. *Василенко Н.П., Михайленко Ф.А.* // Укр. хим. журн. -1986. -52, № 4. -С. 401—405.
  13. *Davydenko I., Popov S., Slominsky Yu.* // Proc. 20th Int. Congr. on Heterocyclic Chemistry. -Palermo, Italy, 2005. -P. 355.
  14. *Давиденко И.Г., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И.* // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 10. -С. 120—125.
  15. *Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И., Шулежко Л.М.* // Там же. -1975. -41, № 3. -С. 284—286.
  16. *Сломинский Ю.Л., Ефименко Н.И., Кузнецов Н.В., Красавцев И.И.* // Укр. хим. журн. -1977. -43, № 7. -С. 713—716.
  17. *Trofimenko S.* // J. Org. Chem. -1963. -28. -P. 2755—2759.
  18. *Barker C., Hallas G.* // J. Chem.Soc. -1969. -№ 9. -P. 1068—1071.
  19. *Serfaty I.W., Hodgins T., McBee E.T.* // J. Org. Chem. -1972. -37. -P. 2651—2656.
  20. *Хиля В.П., Куртров Г.П., Бабичев Ф.С.* // Химия гетероцикл. соединений. -1967. -№ 3. -С. 1043—1047.
  21. *Сломинский Ю.Л., Радченко И.Д., Толмачев А.И.* // Журн. орган. химии. -1979. -15, № 2. -С. 400—407.
  22. *Качковский А.Д.* // Успехи химии. -1997. -66, № 8. -С. 715—734.
  23. *Kachkovski A.D.* // Dyes and Pigments. -1994. -24. -P. 171—183.
  24. *Кудинова М.А., Курдюков В.В., Качковский А.Д., Толмачев А.И.* // Химия гетероцикл. соединений. -1998. -№ 4. -С. 494—500.
  25. *Foerster Th.* // Z. Phys. Chem. -1940. -48, № 1. -P. 12—16.
  26. *Dewar M.J.S.* // Chem. Soc. -1950. -3. -P. 2329—2334.
  27. *Knott E.J.* // Ibid. -1951. -2. -P. 1024—1028.
  28. *Marzolph G., Blank H.* U. Ger. Offen. DE 3.445.252; С.А., 1986; 105:133748h.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 18.09.2007

УДК 547.812.5;818.1;821.3:541.651

**Д.М. Шуть, М.А. Кудинова, В.В. Курдюков, А.Д. Качковский, А.И. Толмачев**

## **СОЛИТОННЫЕ, ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫЕ, ЛОКАЛЬНЫЕ УРОВНИ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КАТИОНАХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ**

Рассмотрена локализация граничных и близких к ним молекулярных орбиталей и природа электронных переходов с их участием в катионах полиметиновых красителей. Установлено, что смещение валентной зоны и зоны проводимости, а также появление в щели специфического солитонного уровня в заряженных сопряженных системах ведет к снятию вырождения переходов, существующего в нейтральных молекулах. Исследования красителей со сложными концевыми группами показали, что в них могут существовать локальные уровни, переходы с которых на солитонный уровень практически не чувствительны к длине хромофора, что подтверждается спектрами поглощения пирило-поликарбодиазонинов и их гетероаналогов.

Полиметиновые красители известны более столетия, однако продолжают широко исследоваться, особенно с использованием новых современных экспериментальных методов (см. например, обзор [1] и ссылки там). Кроме традиционного использования в качестве сенсibilизаторов галоидного серебра в фотографии, флуоресцентных зондов, активных и пассивных компонент лазерных сред [2], в последнее время они нашли применение в нелинейно-оптических материалах [3]. Это стимулирует дальнейшие исследования особенностей электронного строения этого типа ионов линейных  $\pi$ -сопряженных молекул, прежде всего в высших возбужденных состояниях. Измерением спектров двух- и трехфотонного поглощения, спек-

тров поглощения с возбужденного состояния (excited state absorption) удается зондировать состояния  $S_2$ ,  $S_3$  и даже более высокие возбужденные состояния, а параллельные квантово-химические исследования позволяют корректно интерпретировать природу высших переходов [4—6]. Смещение зоны проводимости и валентной зоны и изменение плотности уровней при инжектировании заряда (положительного или отрицательного) в коллективную систему  $\pi$ -электронов приводит к изменению природы высших переходов и к увеличению вероятности участия локальных уровней донорных и акцепторных концевых групп [7]. Детальное рассмотрение природы высших электронных переходов и их связь с отдельными фраг-

© Д.М. Шуть, М.А. Кудинова, В.В. Курдюков, А.Д. Качковский, А.И. Толмачев, 2008