

УДК 547.814

СИНТЕЗ, РЕАКЦИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 7-АМИНОКУМАРИНОВ

С. К. ГОРОЖАНКИН, М. А. КИРПИЧЕНОК, Л. Ю. ФОМИНА, И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

В статье обобщены современные литературные данные по синтезу, термическим и фотохимическим реакциям, а также результаты изучения физико-химических свойств широкого ряда 7-аминокумариновых красителей.

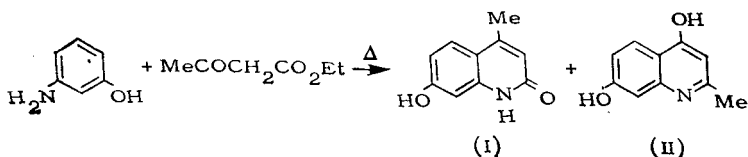
Интерес к производным 7-аминокумаринов определяется прежде всего их применением в качестве активных сред для лазеров с плавной перестройкой диапазона излучения, работающих в сине-зеленой области видимого спектра [7, 73]. На основе 7-диалкиламинокумаринов получены также красители, излучающие в диапазоне 600—800 нм [39].

В последнее десятилетие проведено немало работ по химии 7-аминокумаринов, опубликован обзор литературы в этой области до 1982 г. [5]. Большинство полученных данных имеет прикладной характер — синтезирован целый ряд красителей, применяемых благодаря своей эффективной флуоресценции в лазерной технике, текстильной, полиграфической и кино-фотопромышленности и т. п., используются они и как оптические отбеливатели, маркеры. Физико-химические свойства 7-аминокумаринов изучались главным образом в связи с их применением в качестве лазерных красителей. В настоящее время объем информации по 7-аминокумаринам резко возрастает, что требует систематизации данных о химических и физико-химических свойствах этих соединений, чему и посвящено настоящее сообщение.

Методы синтеза 7-аминокумаринов

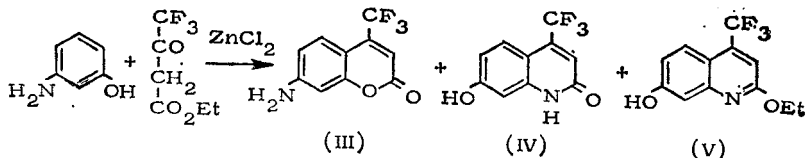
Конденсация Пехмана. Одним из широко используемых методов построения кумариновой системы является реакция Пехмана — циклоконденсация фенолов с 1,3-дикарбонильными соединениями [3]. Реакция значительно облегчается при наличии в м-положении фенола какой-либо электронодонорной группы [27]. В ряду 7-аминокумаринов конденсация Пехмана применима в первую очередь для синтеза кумаринов, содержащих дизамещенную аминогруппу, поскольку реакции

м-аминофенолов с первичной или вторичной аминогруппами осложняются конкурентными реакциями, затрагивающими атом азота. В обзоре [5] на основе результатов работ Пехмана [83—85] сделано заключение о том, что в м-аминофенолах, имеющих монозамещенную или незамещенную аминогруппу, последняя более активна, чем гидроксильная группа, в реакции с ацетоуксусным эфиром. Например, при нагревании м-аминофенола с ацетоуксусным эфиром получены только карбостирил (I) и 4-оксихинолин (II).



В более поздних работах было также подтверждено преимущественное образование 7-окси-4-метилкарбостирила вследствие взаимодействия м-аминофенола и ацетоуксусного эфира при 160 °С [24, 112].

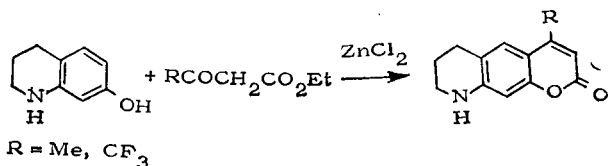
При использовании различных добавок кислотного характера (H₂SO₄, TiCl₄, ZnCl₂ и т. д.) облегчается конденсация и увеличивается доля кумаринов в продуктах реакции. Природа 1,3-дикарбонильного соединения также сильно влияет на состав продуктов реакции. Так, основным продуктом взаимодействия м-аминофенола с 4,4,4-трифторацетоуксусным эфиром является 4-трифторметил-7-аминокумарин (III) [11]. В результате подробного изучения данной реакции [28] было установлено, что при проведении конденсации в этаноле в присутствии ZnCl₂ во всех случаях получаются три соединения: кумарин (III), карбостирил (IV) и хинолин (V), причем содержание первого в реакционной смеси достигает 50—70 %.



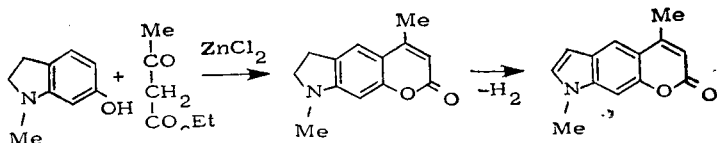
Несмотря на то что прямое взаимодействие м-аминофенолов, в состав которых входят первичная и вторичная аминогруппы, с 1,3-дикарбонильными соединениями, как правило, приводит к образованию трудноразделимой смеси продуктов реакции, имеется значительное количество публикаций [52, 71, 82, 107, 109], в которых описано препаративное получение ряда 7-аминокумаринов этим способом.

Повысить селективность реакции, предотвратив образование

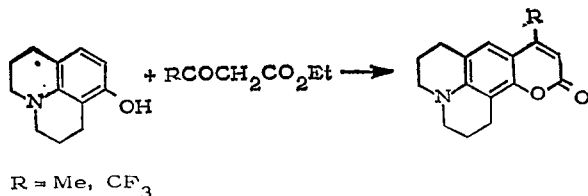
продуктов конденсации по аминогруппе аминифенолов, можно путем защиты непосредственно аминогруппы или орто-положения по отношению к ней. Было изучено действие целого ряда защитных групп: ацетильных, уретановых, ацильных, алкоксикарбонильных и т. д. [5]. Оптимальной методикой является использование алкоксикарбонильной защиты, которая вызывает заметную активизацию процесса [87]: целый ряд дикарбонильных соединений дает хорошие выходы кумаринов уже при 20 °С под действием водной серной кислоты. Защита орто-положения также приводит к хорошим результатам: вследствие взаимодействия 4-метил-3-аминофенола с ацетоуксусным эфиром в присутствии $ZnCl_2$ со 100 % селективностью и 85 % выходом получен 7-метиламино-4,6-диметилкумарин [23]. Представляет интерес способ защиты одновременно и аминогруппы, и орто-положения по отношению к ней, в этом случае в качестве исходного аминифенола используется 7-окси-1,2,3,4-тетрагидрохинолин [24, 25, 47]. Выход продуктов составляет 50—80 %.



В 1984 г. запатентован [93] аналогичный способ получения пирролокумаринов — потенциальных фотобиологических реагентов, которые могут быть применены в фототерапии псориаза.



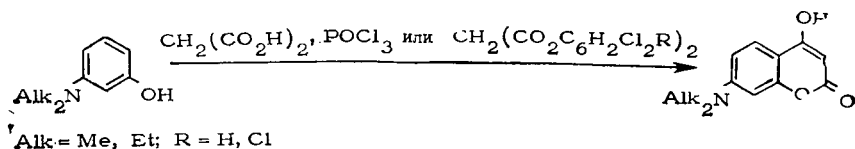
Заслуживают внимания и результаты использования 8-оксипиридина [4]. Люминесцентные характеристики кумаринов, полученных на его основе, при сравнении с другими 7-аминопроизводными, как правило, наилучшие.



Препаративное значение конденсации Пехмана возрастает при синтезе аминокумаринов с третичной аминогруппой [26, 69, 86,

109, 112]. Таким образом были получены кумарины, содержащие в положении 7 диалкиламиногруппу, в положении 4 — метильную, трифторметильную или оксигруппу, а в положении 3 — алкил, алканойл, ароил- или фенильную группы.

В этом случае конкурирующей может быть реакция Манцера-Моле — образование изомерных кумаринам хромонов в результате термоконденсации при отсутствии кислотных агентов [76]. Однако имеется патент [98], в котором описывается успешный синтез 4-окси-7-диалкиламинокумаринов в процессе взаимодействия замещенных малоновых эфиров с диалкиламинофенолами во время кипячения в *o*-дихлорбензоле (160°C). Но по данным А. Книрцингера и О. Вольфбайса [67], при непосредственном нагревании смеси диалкиламинофенола и диэтилмалоната 4-оксикумарин не образуется. Для получения последнего авторами [67] были разработаны два интересных метода: 1) термоконденсация *m*-диалкиламинофенолов с реакционноспособными бис-2,4-дихлор- и бис-2,4,6-трихлорфениловыми эфирами малоновой кислоты, приводящая к выделению продукта с выходом около 80 %, 2) конденсация *m*-диалкиламинофенолов с малоновой кислотой под действием эквивалентного количества хлорокси фосфора (выход 60 %) [67].



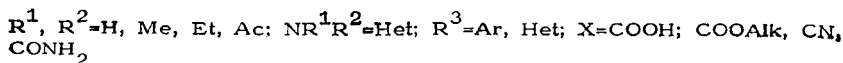
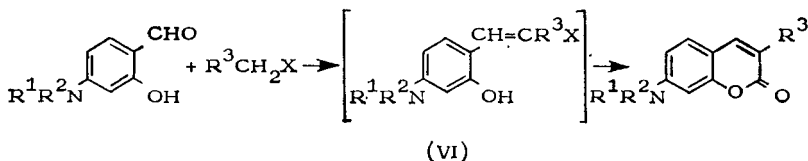
4-Окси-7-диалкиламинокумарины могут быть также результатом взаимодействия *m*-диалкиламинофенолов с кислотой Мельдрума (2,2-диметил-4,6-диокси-1,3-диоксаном), выход 40 % [109].

Итак, конденсация по Пехману является достаточно удобным методом получения 7-аминокумаринов на основе наиболее простых предшественников — аминофенолов и 1,3-дикарбонильных соединений. К основным недостаткам этого метода относятся необходимость выделения аминокумаринов из трудноразделимой смеси продуктов конденсации, особенно в случае первичных и вторичных аминофенолов, а также затруднения, возникающие при синтезе 3-замещенных аминокумаринов со свободным положением 4. Методы синтеза 3-замещенных аминокумаринов рассматриваются ниже.

Синтез на основе *p*-аминосалициловых альдегидов и их производных. Другой широко распространенный метод синтеза 7-аминокумаринов, как правило, замещенных в положении 3 арильными или гетарильными группировками, заключается во взаимодействии 4-аминосалициловых альдегидов (или родственных карбонильных соединений) с за-

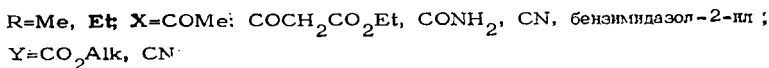
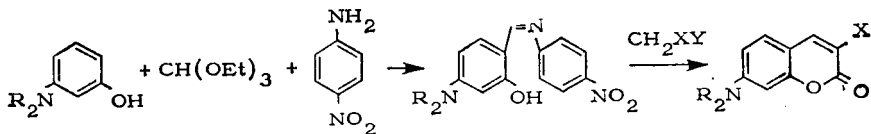
мещенными укусными кислотами или их производными. В обзоре [5] обобщено большое количество патентной информации, касающейся этого способа получения аминкумаринов.

Процесс протекает в две стадии: 1) кротоновая конденсация под действием оснований, 2) циклизация промежуточно образовавшейся кумариновой кислоты под действием кислотных агентов. Обычно реакция идет без выделения промежуточного продукта (VI).



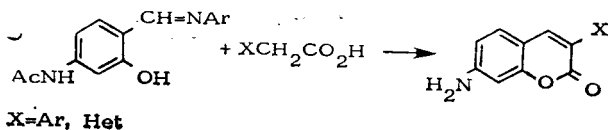
Наилучших результатов удается добиться при использовании салициловых альдегидов с замещенной аминогруппой, основаниями обычно служат щелочи (NaOH, KOH и т. п.), вторичные и третичные амины (пиперидин, триэтиламин и т. п.), соли карбоновых кислот. Для циклизации применяются органические и неорганические кислоты Льюиса (HCl, CH₃COOH, ZnCl₂, AlCl₃ и т. д.).

Особого внимания заслуживает конденсация на основе N-(2-гидроксиарилиден)нитроанилинов для синтеза ряда 3-замещенных 7-диалкиламинокумаринов [33].

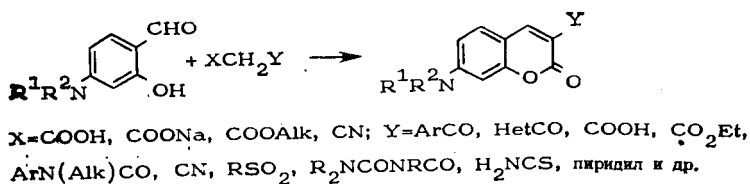


В 3-компонентной реакции активированный фенол под действием ортомуравьиного эфира и нитроанилина легко трансформируется в N-(2-гидроксиарилиден)нитроанилины. Выходы азотинов составляют 40—90 %, они представляют собой устойчивые оранжево-красные кристаллические вещества, являющиеся удобными синтонами для синтеза кумаринов. При нагревании этих соединений с СН-кислотами в присутствии оснований (например, пиперидина) после отщепления нитроанилинов с выходами 70—90 % образуются соответствующие 3-замещенные кумарины.

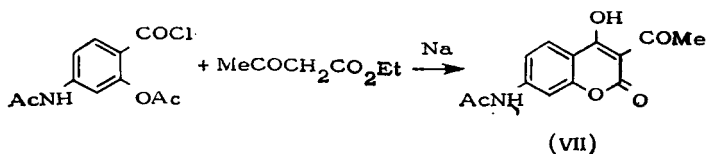
В патентной литературе имеется еще несколько примеров использования подобных азометинов для синтеза ряда 3-замещенных 7-аминокумаринов [37, 38, 96].



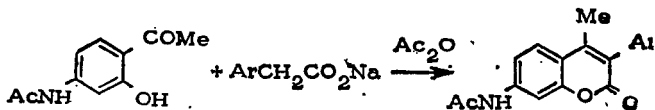
В реакции конденсации, приводящие к образованию 3-замещенных 7-аминокумаринов, также могут быть с успехом введены 2-алкокси-4-аминосалициловые альдегиды: под действием агентов кислотного типа (AlCl_3 , ZnCl_2) происходят не только дезалкилирование, но и замыкание пиранового кольца [43, 50]. При взаимодействии 4-аминосалициловых альдегидов с рядом активированных уксусных кислот и их функциональных производных были получены 7-аминокумарины с этоксикарбонильной [51, 92], карбоксильной [65], аминокарбонильной, аминотиокарбонильной, уреидной, нитрильной [51], ацильной [99], пиридильной [11] и алкил- или арилсульфогруппами [51]. Конденсации катализируются основаниями. Обычно процесс осуществляют при кипячении в этаноле в присутствии пиперидина.



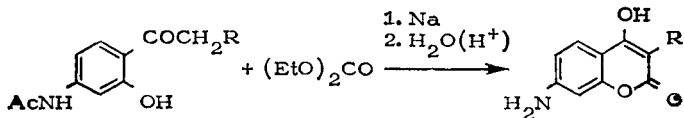
Использование хлорангида 4-ацетамидоацетилсалициловой кислоты позволяет в одну стадию выйти к труднодоступному 3-ацетил-4-окси-7-ацетаминкумарину (VII) [102]. Выход продукта (VII) составляет 38 %.



При замене альдегидной группы в 4-аминосалициловом альдегиде ацетильной в результате конденсации с натриевыми солями арилуксусных кислот получают 3-арил-4-метил-7-ацетаминкумарины [74].

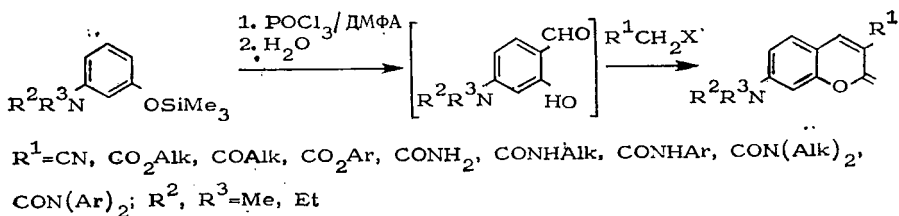


Удобный способ синтеза 4-оксикумаринов — это взаимодействие о-оксифенилкетонов с диэтилкарбонатом в присутствии металлического натрия. В этом случае обычно применяют ацетильную защиту 7-аминогруппы [35, 54, 59], которая легко снимается действием соляной кислоты.

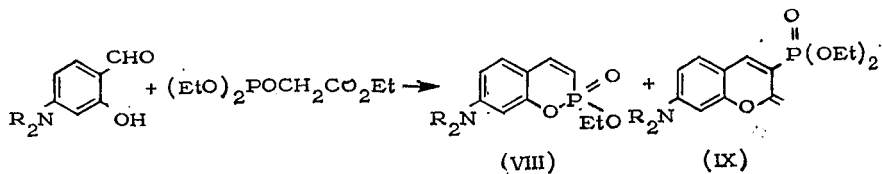


R=H, Me, Et

Интересной модификацией общего метода синтеза 3-замещенных 7-аминокумаринов через аминосалициловые альдегиды является способ получения аминкумаринов исходя из триметилсилилированного м-диалкиламинофенола, который последовательно формируют по Вильсмейеру, гидролизуют и без выделения вводят в конденсацию с активными метиленовыми компонентами [80]. Выходы кумаринов достигают 80 %.



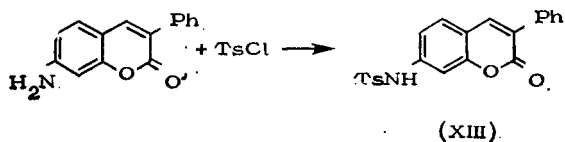
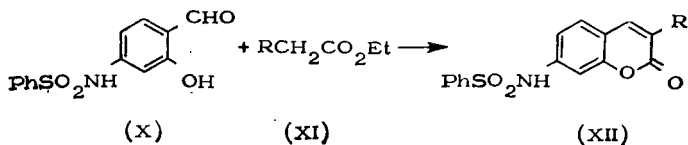
В последнее время путем конденсации 4-диалкиламиносалициловых альдегидов и триэтилфосфоацетата были выделены фосфакумарины (VIII) и фосфокумарины (IX) — представители новых классов флуоресцирующих красителей [29].



R = алкил, $-(\text{CH}_2)_3-$ орто

Использование стандартной процедуры для конденсации — лактонизации (кипячение в этаноле в присутствии пиперидина) приводит к образованию продуктов (VIII) и (IX) с невысокими выходами. Фосфа- и фосфонокумарины с высокими выходами (в сумме 75 %) можно получить при кипячении реакционной смеси в толуоле (6—12 ч) в присутствии ацетата пиперидина. Кумарины (VIII) и (IX) являются эффективными люминофорами, флуоресцирующими в спектральной области 450—480 нм. Квантовый выход флуоресценции достигает 0,70. Благодаря большому стоксовому сдвигу (50—60 нм) их использование в качестве лазерных красителей весьма перспективно [29].

На основе конденсаций 4-арилсульфамидосалициловых альдегидов был разработан способ получения 7-(N-арилсульфонил)аминокумаринов, предложенных в качестве нового класса флуоресцентных рН-индикаторов [110].



R = бензоксазол, бензотиазол, 2-пиридил

Так, реакция салицилового альдегида (X) с метиленовой компонентой (XI) в кипящем этаноле в присутствии пиперидина приводит к выделению кумаринов (XII). Выход продуктов достигает 70 %. Предпринимались попытки приготовить 7-(N-арилсульфонил)аминокумарины N-сульфонированием различных 7-аминокумаринов арилсульфохлоридами. Однако достигнуть препаративных выходов удалось лишь в одном случае — при взаимодействии 3-фенил-7-аминокумарина и пара-толуолсульфохлорида был получен 7-(N-толилсульфонил)аминокумарин (XIII) с выходом 74 %. Соединения (XII) и (XIII) представляют собой флуоресцентные рН-индикаторы с цветовыми переходами от зеленого до оранжевого.

Известна оригинальная модификация метода синтеза 3-цианкумаринов — практически важных красителей [40, 51, 75]. Она заключается в конденсации 4-диалкиламинсалицилового альдегида и цианацетамида, приводящей с хорошим выходом к образованию 3-карбамидо-7-диалкиламиноаминокумарина (XIV).

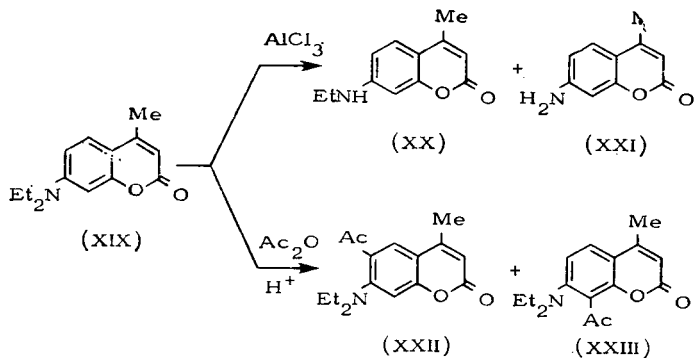
Таким образом, в настоящее время подавляющее число известных подходов к синтезу 7-аминокумаринов из их простых предшественников основано на использовании реакций конденсации типа Пехмана или конденсаций с участием салициловых альдегидов или их производных.

В литературе практически не описаны методы синтеза 7-аминокумаринов, содержащих в положениях 3 или 4 сильные электронодонорные заместители (NR_2 , OR и др.); синтетические подходы к 7-аминокумаринам, имеющим в положении 4 различные функциональные группы, в частности электроноакцепторные заместители (COR , CO_2R и др.); методы получения различных 5-, 6- и 8-замещенных 7-аминокумаринов. Решение задачи в последнем случае в рамках рассмотренных выше синтетических способов затрудняется, как правило, малой доступностью соответствующих аминоароматических соединений. Для 6- и 8-замещенных производных могут быть использованы реакции электрофильного замещения в ряду самих 7-аминокумаринов.

Термические реакции 7-аминокумаринов

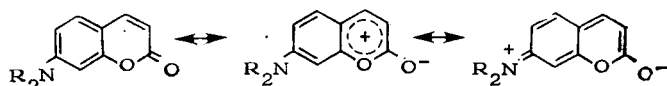
Исследования термических реакций 7-аминокумаринов в настоящее время находятся в стадии развития. Известно, что действие сильных оснований обычно приводит к разрушению пирронового кольца кумаринов. Для данных реакций характерны замедление щелочного раскрытия лактонного цикла кумаринов при наличии электронодонорных заместителей и его ускорение при введении электроноакцепторных групп [90]. Отдельные реакции 7-аминокумаринов изучались главным образом на примере 7-амино-, 7-диметиламино- и 7-диэтиламино-4-метилкумаринов, а также 7-ацетиламино- и 7-диметиламино-4-оксикумаринов [5]. К ним относятся бромирование, нитрование, формилирование, меркурирование, азосочетание, арилирование по Мейервейну, некоторые реакции конденсации.

Можно сформулировать следующие закономерности поведения 7-аминокумаринов в условиях электрофильного замещения: реакция протекает, как правило, в жестких условиях с невысокой селективностью и дает смесь продуктов 3-, 6- и 8-замещения; введение электронодонорных заместителей в положение 4 облегчает ход реакции. На примере ряда реакций 4-метил-7-диэтиламинокумарина (XIX) была изучена зависимость селективности процесса от используемых реагентов и катализаторов [13]. В качестве электронофильных реагентов испытывались уксусный ангидрид, хлористый ацетил и хлористый бензил, катализаторами служили серная кислота, хлорид алюминия и четыреххлористый титан. Основными продуктами являлись, как правило, соединения (XX) и (XXI), образующиеся в результате N-деалкилирования исходного кумарина под действием кислот Льюиса. Лишь ацилирование уксусным ангидридом в жестких условиях под действием серной кислоты приводит к 6- и 8-ацетилпроизводным с невысокими выходами.



Преимущественное образование соединения (XXIII) согласуется с результатами квантово-механического расчета кумарина [20], а также с данными спектров ЯМР¹³С 7-аминокумаринов [12], указывающими на наибольшую концентрацию электронной плотности на атоме С₍₆₎. Инертность 4-метил-7-диэтиламинкумарина в изученных реакциях объясняется первоначальной атакой сильных электрофилов по атому азота диэтиламиногруппы, что дезактивирует систему к последующему замещению.

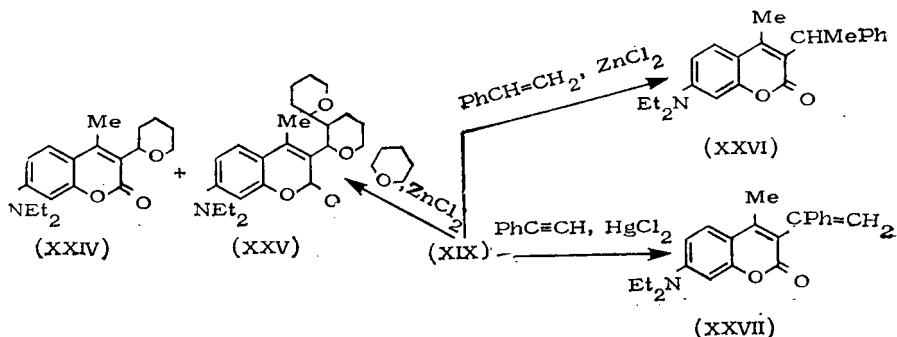
Известно, что кумарины склонны к поляризации вследствие проявления ароматического характера системы бензопирилия [41]. В 7-аминокумаринах разделение заряда еще больше за счет участия аминогруппы.



Соответственно в молекулах 7-аминокумаринов имеется два центра основности — атом азота аминогруппы и атом кислорода карбонильной группы. Дезактивация 4-метил-7-диэтиламинкумарина (XIX) в упомянутых выше реакциях объясняется координацией реагентов по наиболее сильноосновному и жесткому центру — диэтиламиногруппе; для обеспечения координации по более мягкому центру — экзоциклическому атому кислорода — авторами [13] были проведены реакции 4-метил-7-диэтиламинкумарина с электрофильными реагентами — комплексами ненасыщенных соединений с мягкими кислотами Льюиса: хлоридами цинка, ртути и меди (I). Изучены также реакции со стирилом, дигидропираном и фенилацетиленом. При кипячении 4-метил-7-диэтиламинкумарина с избытком дигидропирана в нитрометане в присутствии каталитических количеств хлорида цинка с выходом 24% получено соединение (XXIV), в качестве

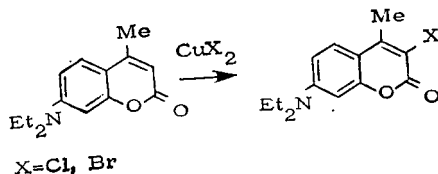
побочного продукта (выход 17 %) выделен замещенный кумарин (XXV).

Аналогичные закономерности наблюдались при катализе хлоридом ртути и однохлористой медью. Напротив, в результате реакции с жесткой кислотой Льюиса — хлористым алюминием — возрастала доля продуктов дезалкилирования (XX) и (XXI).

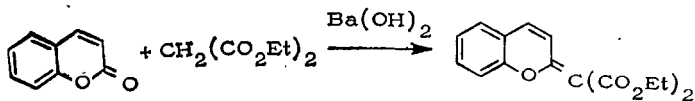


Сходным образом протекает реакция кумарина (XIX) со стиролом. Основным продуктом является 3-замещенный кумарин (XXVI). Реакция соединения (XIX) с фенилацетиленом при наличии хлорида ртути приводит также к образованию продукта замещения по положению 3 (XXVII).

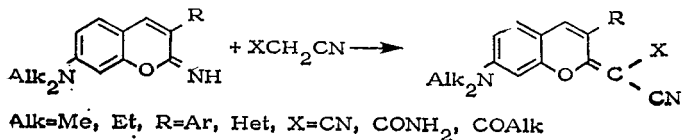
Описан эффективный метод введения атомов Cl и Br с высокой селективностью в положение 3 молекулы аминокумарина [13], заключающийся в нагревании кумарина с галогенидами меди. При этом были выделены 3-хлор- и 3-бром-4-метил-7-диэтиламинкумарины с выходом 80—90 %.



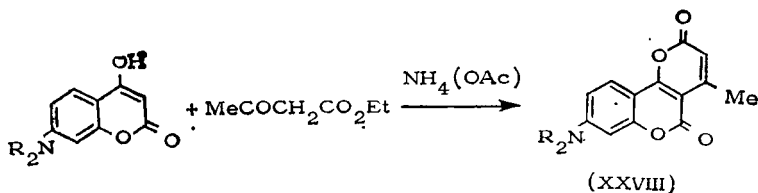
В ряду 7-аминокумаринов известны также реакции, приводящие к образованию аналогов кумаринов, также представляющих практический интерес как лазерные красители [73]. Например, известно, что в незамещенном кумарине можно модифицировать карбонильную группу с помощью реакций с метиленовыми компонентами в присутствии свежеприготовленной гидроксиды бария [97].



В 7-аминокумариновом ряду подобная модификация была осуществлена только исходя из иминокумаринов [79], которые получают при конденсации аминосалициловых альдегидов с соот-

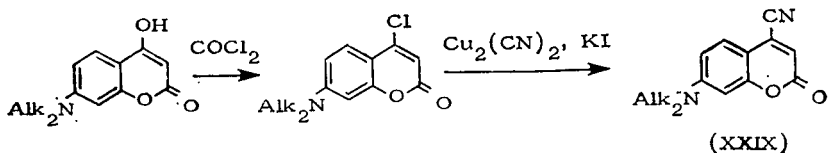


ветствующими нитрилами. Отдельную область составляют реакции с участием функциональных групп, связанных с кумариновым фрагментом. Например, 4-окси-7-диалкиламинокумарины легко вступают в конденсацию Пехмана с ацетоуксусным эфиром в присутствии ацетата аммония. При этом образуются с выходом 30—45 % 8-диалкиламино-4-метил-2Н, 5Н-пирано[3, 2-с]бензопиран-2, 5-дионы (XXVIII) [67].



R=Me, Et

4-Оксигруппа в оксикумаринах может быть замещена на атом хлора в результате действия фосгена. Полученный 4-хлор-7-диалкиламинокумарин находит применение при синтезе 4-циано-7-диалкиламинокумаринов — широко используемых красителей [98]. Цианирование достигается в процессе обработки 4-хлоркумарина цианидом меди (I) при наличии иодида калия [98]. Выходы 4-цианокумаринов (XXIX) составляют ~90 %.

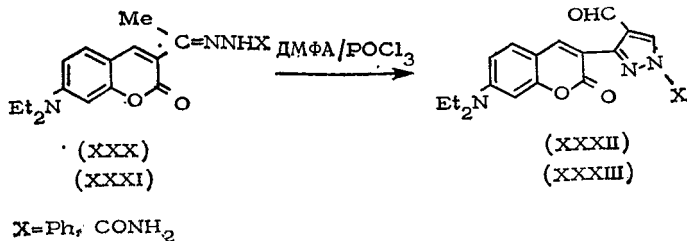


R=Ar, Het

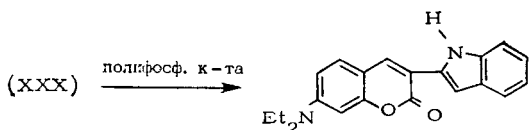
В патентной литературе описан и другой способ введения цианогруппы в положение 4 7-диалкиламинокумаринов — окислительное цианирование, заключающееся в последовательном действии на кумарин, содержащий в положении 3 электрооакцепторную группу цианида натрия и элементарного брома (или тетраацетата свинца) [48, 75]. Реакция, видимо, протекает как нуклеофильное присоединение по связи C₍₃₎—C₍₄₎ с последующим окислением.

Имеются примеры синтеза различных 3-замещенных 7-диалкиламинокумаринов на основе 3-ацил- или 3-формил-7-диалкиламинокумаринов.

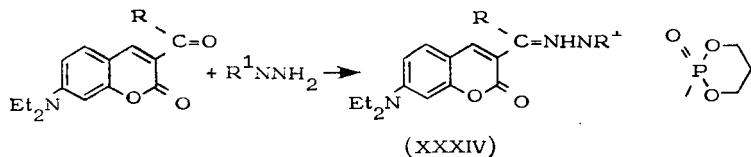
Авторами работы [30] описано поведение в условиях реакции Вильсмейера (ДМФА/POCl₃) фенолгидразонов и семикарбазонов 3-ацетил-7-диэтиламинокумарина (XXX) и (XXXI). При этом получены формилпиразолы (XXXII) и (XXXIII) с выходами, приближающимися к количественным.



Фенолгидразон (XXX) был введен в реакцию Фишера в полифосфорной кислоте и с выходом 90% выделен 3-индолилкумарин. Все полученные продукты обладают хорошей флуоресценцией [30].



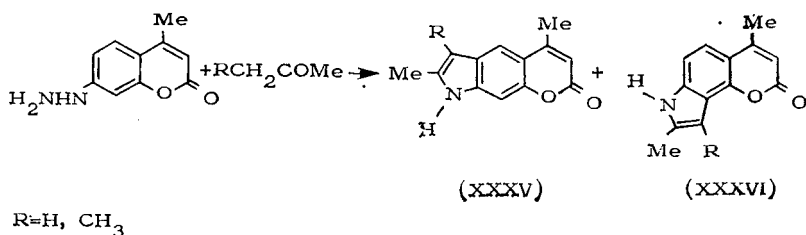
Результатом реакции 3-ацетил- и 3-формил-7-диэтиламинокумаринов с замещенными гидразинами являются соответствующие гидразоны (XXXIV).



R = H, Me; R¹ = PO(OEt)₂, PO(OPh)₂, Ar, PO(NHPh)₂, C₆H₄Me, пара

Они имеют интенсивную флуоресценцию в области 470—500 нм и перспективны как лазерные красители [17]. Ожидалось, что электроноакцепторные фосфорильные, сульфонильные и бензоильные группировки при атоме азота гидразонного фрагмента приведут к увеличению кислотности NH-группы и затем к образованию внутримолекулярной водородной связи с карбонильной группой кумарина. Наличие в. в. с. должно способствовать повышению фотоустойчивости красителя. Однако, по данным ИК-спектров, в. в. с. в этих соединениях отсутствует.

Среди реакций 7-аминокумаринов можно выделить реакции, затрагивающие 7-аминогруппу. Аминогруппы в 7-аминокумаринах способны ко всем реакциям ароматических аминов. В работе [5] представлено значительное количество патентных данных, касающихся этих реакций. Описано взаимодействие с функциональными производными карбоновых кислот, образование оснований Шиффа, солей гетариламмония и диазония на основе 7-аминокумаринов. Последние вступают в ряд типичных реакций: восстановления, азосочетания и реакцию Зандмейера [3]. 7-Гидразинокумарины, получаемые восстановлением соответствующей диазониевой соли [42, 95], находят применение при синтезе аминокумаринов, содержащих в положении 7 гетероциклическую систему [36, 53]. На их основе недавно был осуществлен синтез ряда пирролокумаринов — потенциальных биологически активных соединений [53]. В качестве исходного вещества использовали 4-метил-7-аминокумарин, который диазотировали нитритом натрия и восстанавливали хлоридом олова. Полученную смесь, содержащую 4-метил-7-гидразинокумарин [66], вводили в реакцию с соответствующим кетоном, получая пирролокумарины (XXXV) и (XXXVI) с суммарным выходом около 50 %.



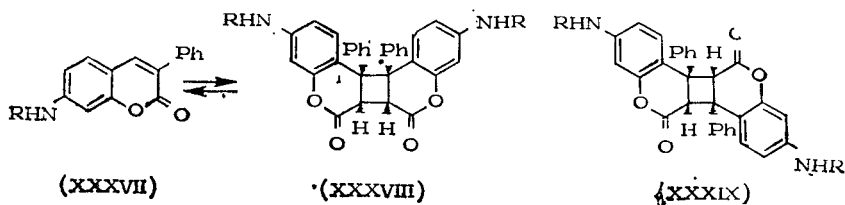
7-Аминокумарины все шире применяются в биохимии для введения флуоресцентной метки в сложные молекулы [22], идентификации и количественного анализа энзимов, кинетических исследований [61, 91] и т. п. Для методов анализа, основанных на флуорометрическом определении аминокумаринов, отщепляющихся от пептидных производных в результате ферментативных реакций, характерна чрезвычайно высокая чувствительность.

Большая практическая значимость 7-аминокумаринов как лазерных и флуоресцентных красителей, оптических отбеливателей, фотобиологических реагентов и т. п. обуславливает особый интерес к фотохимическим реакциям указанных соединений.

Фотохимические реакции 7-аминокумаринов

Фотодимеризация — хорошо известная реакция большинства кумаринов, заключающаяся в [2+2]-циклоприсоединении по связи C_6-C_8 , приводящем к получению производных циклобутана [1, 49, 70, 78, 94]. Возможно образование как цис-, так и транс-димера «голова-к-голове» и изомеров «голова-к-хвосту», что связано с полярностью растворителя и присутствием кислот Льюиса. Например, облучение незамещенного кумарина при наличии эфирата трехфтористого бора приводит к выделению продукта типа «голова-к-хвосту» с количественным выходом [70]. Следует, однако, отметить, что для 7-аминокумаринов фотодимеризация в растворах не свойственна. В присутствии ксилорода или триплетных сенсбилизаторов при облучении 7-диалкиламинокумаринов обычным является процесс дезалкилирования [15].

В то же время в специальных условиях при изучении фотолиза одного из представителей 7-аминокумаринов (XXXVII) было показано, что в результате облучения 7-[4,6-ди(бутиламино)-сим-триазин-2-иламино]-3-фенилкумарина (XXXVII) светом длиной волны 365 нм образуется смесь продуктов, являющихся син- и анти-изомерами [2+2]-циклоаддуктов «голова-к-голове» (XXXVIII) и «голова-к-хвосту» (XXXIX) [77]. Процесс можно обратить, облучая полученную смесь более коротковолновым светом (290 нм — область поглощения димеров), при этом можно получить свыше 95 % исходного аминокумарина (XXXVII).



R=4, 6-дибутиламино-1, 3, 5-триазин-2-ил

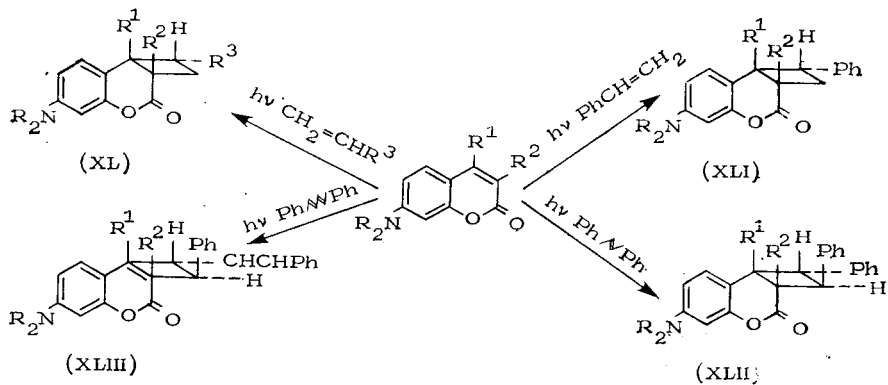
Выдвинуто предположение о том, что фотодимеризация по связи 3—4 происходит между молекулой кумарина в основном и триплетном возбужденном состоянии [45].

Фотореакции [2+2]-циклоприсоединения с олефинами известны для незамещенного кумарина [46], фурукумаринов [62, 63, 64, 81, 100] и 4-оксикумарина [101]. Они протекают как реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения. В последнее время появились сведения о фотохимических реакциях

[2+2]-циклоприсоединения различных 7-аминокумаринов с солефинами: винилбутиловым эфиром, акрилонитрилом, стиролом, транс-стильбеном, транс- и транс-1,4-дифенилбутадием-1,3 [14, 16, 19].

Установлено, что при [2+2]-циклоприсоединении 7-аминокумаринов с винилбутиловым эфиром и акрилонитрилом образуются циклобутановые производные (XL). Причем по мере перехода от акрилонитрила к винилбутиловому эфиру эффективность циклоприсоединения снижалась. Показано, что циклоприсоединение протекает региоспецифично по типу «голова-к-хвосту».

Процесс фотоциклоприсоединения 7-аминокумаринов со стиролом является регио- и стереоспецифичным. В результате реакций ряда 7-аминокумаринов в каждом случае был выделен единственный аддукт (XLI).



R¹=H, Et, (CH₂)₃-орто, R-R'=- (CH₂)₂O(CH₂)₂-; R¹=H, Me, CF₃, ;
R²=H, CH₂CO₂Et; R³=OC₄H₉, CN

Это соединение с дис-сочлененными циклами относится к изомерам типа «голова-к-хвосту» с эндо-расположением фенильного заместителя. Фотореакции 7-аминокумаринов с транс-стильбеном приводят к образованию соединений (XLII). При аналогичной стереоспецифичной реакции 7-аминокумаринов с транс- и транс-1,4-дифенилбутадием-1,3 были выделены циклоаддукты (XLIII). Строение аддуктов (XLII) и (XLIII) подтверждено данными рентгеноструктурных исследований [19].

Таким образом, циклоприсоединение 7-аминокумаринов с фенилзамещенными олефинами — стиролом, транс-стильбеном, транс- и транс-1,4-дифенилбутадием-1,3 — протекает регио- и стереоспецифично, при этом образуются аддукты по типу «голова-к-хвосту».

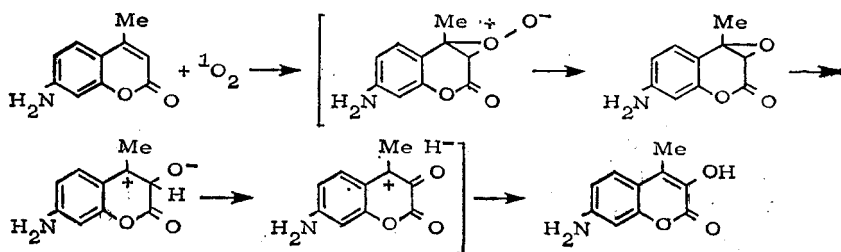
Результаты изучения влияния различных добавок — соединений, содержащих тяжелые атомы (CHI₃, CBr₄ и другие), а так-

же характер реакций при облучении монохроматическим светом ($\lambda = 380$ нм) в условиях селективного возбуждения 7-аминокумаринов свидетельствуют об участии в [2+2]-фотоциклоприсоединении синглетного возбужденного состояния 7-аминокумаринов.

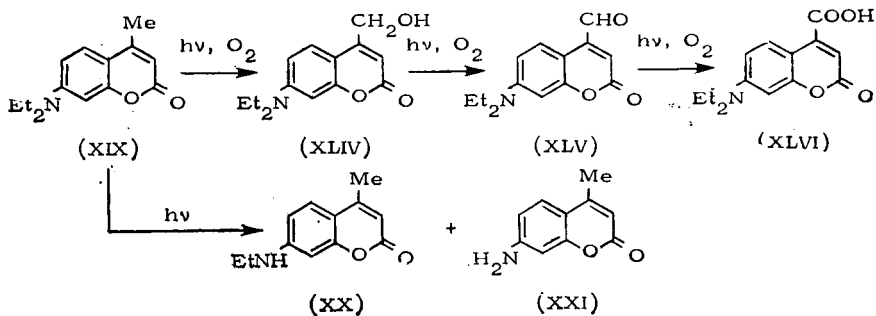
На основании данных измерения квантовых выходов реакций сделан вывод о том, что эффективность циклоприсоединения возрастает с усилением электронодонорных свойств заместителя в положении 4 исходного кумарина в ряду $CF_3 < H < CH_3 < < N(CH_2CH_2)_2O$. Скорость образования аддуктов увеличивается при переходе от стирола к стильбену и к дифенилбутадиену.

Фотохимические реакции окисления. Большинство исследований, касающихся фотохимических реакций 7-аминокумаринов, посвящены выяснению механизма фотодеструкции последних при их использовании в лазерной технике [8, 9, 104, 108, 111]. Направление процессов фотодеструкции зависит от условий, в которых происходит возбуждение 7-аминокумаринов (растворителя, концентрации красителя, состава газовой фазы).

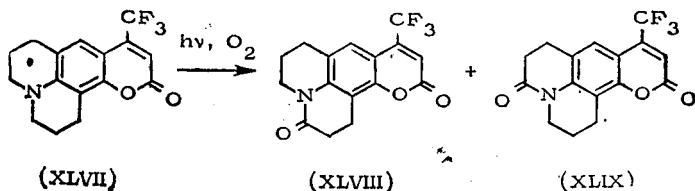
В работе [68] изучалось окисление 4-метил-7-аминокумаринов кислородом воздуха при облучении УФ-светом; скорость этого процесса зависит от концентрации кислорода в системе; продуктом окисления является 3-окси-4-метил-7-аминокумарин. Авторами [68] предложен следующий механизм процесса фотоокисления:



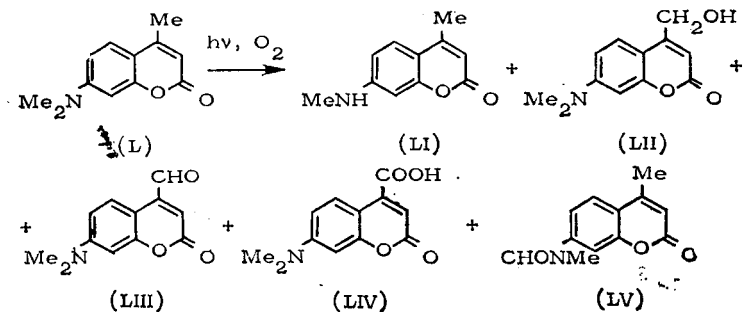
Возможно, что при взаимодействии с синглетным кислородом идет также процесс, связанный с восстановлением карбонильной группы возбужденной молекулы кумарина [55, 104]. Впервые продукты фотоокисления кумарина (XIX) упоминаются в [108]. С помощью масс-спектрометрии было показано, что при фотодеградации образуются соединения (XLIV) — (XLVI).



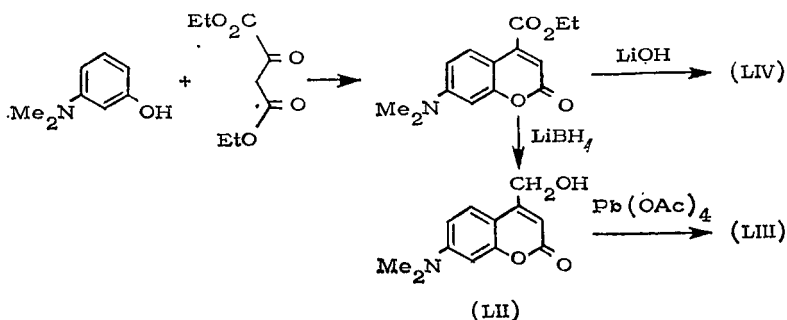
Полученные данные [108] подтвердились в работе [104]. Установлено, что фотоокисление протекает как реакция 4-метил-7-диэтиламинокумарина с синглетным кислородом, образующимся при взаимодействии молекулы кумарина в возбужденном состоянии с кислородом воздуха. Как показали результаты изучения продуктов фоторазложения кумарина (XIX), а также 2,3,6,7-тетрагидро-9-метил-1Н,5Н-хинолизино[9,9а,1-gh]кумарина и 4-трифторметил-7-диэтиламинокумарина в анаэробных условиях [55], реакции диспропорционирования приводят к выделению продуктов дезалкилирования и восстановления по связи 3—4. В то же время в присутствии кислорода воздуха в ацетонитриле при фотоокислении кумарина (XLVII) образуются кетоны (XLVIII) и (XLIX).



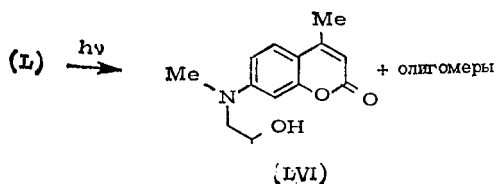
Наиболее современные данные по фотоокислению 7-аминокумаринов имеются в работе [105], где подробно исследовалось окисление 4-метил-7-диметиламинокумарина (L) в этаноле. В качестве продуктов фотолиза обнаружены соединения (LI) — (LV).



С помощью добавок сенсibilизаторов образования синглетного кислорода (бенгальская роза, флуоресцеин) было установлено, что кумарины (LI) и (LV) возникают при окислении основного состояния исходного кумарина, который, в свою очередь, сам сенсibilизирует образование синглетного кислорода [9]. Продукты (LII) — (LIV), напротив, являются результатом взаимодействия возбужденного состояния красителя с триплетным кислородом. Структура кумаринов (LII) — (LIV) подтверждена встречным синтезом, как это показано на приведенной ниже схеме.



В дополнение к рассмотренным реакциям дезалкилирования и окисления в работе [106] описана необычная реакция фотоокисления кумарина (L). В процессе фотолиза этого соединения в этаноле образуются продукт (LVI) и смесь олигомеров, обладающих длинноволновым поглощением.



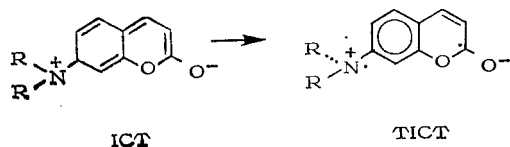
Авторами [106] выдвинуто предположение, что реакция включает поглощение двух фотонов молекулой красителя, после чего происходит перенос электрона или энергии к молекуле растворителя. При взаимодействии молекул (L) и этанола в возбужденном состоянии образуется продукт (LVI).

С целью изучения фотоокисления аминокумаринов в водно-мицелярных растворах исследовалось фотохимическое поведение кумарина (L) и 4-метил-7-аминокумарина (LVII) в воде в зависимости от присутствия в растворе кислорода, сенсibilизатора фотоокисления (метиленового голубого) и детергента (додецилсульфата). На основании данных об изменении абсолютных квантовых выходов реакций [2] предложено два механизма фотореакции с участием кислорода: с образованием синглетного кислорода как промежуточного продукта (при сенсibilизированном фотоокислении) и без его образования в отсутствие сенсibilизаторов.

Физико-химические свойства 7-аминокумаринов

Спектрально-люминесцентные характеристики. Большинство 7-аминокумаринов известно как люминофоры, интенсивно флуоресцирующие в растворах [6]. Для выбора оптимальных направлений синтеза новых красителей аминокумаринового ряда важно располагать информацией об изменении спектрально-люминесцентных свойств этих соединений в зависимости от наличия тех или иных заместителей и применяемого растворителя. Опубликован целый ряд работ, посвященных этим вопросам [18, 31, 56—58, 72, 88, 89].

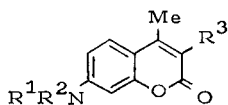
С учетом результатов измерений квантовых выходов флуоресценции и излучательных времен жизни для кумариновых красителей различных структур в растворителях, составляющих широкий ряд по полярности, была предложена модель безызлучательного распада возбужденного состояния S_1 . Она основывается на возможности превращения плоского, способного к излучению переходного состояния с внутримолекулярным разделением заряда (ICT-состояние), в нефлуоресцирующее «скрученное» («twisted») переходное состояние (TICT) [57, 58, 72].



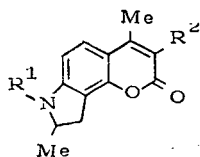
Авторами [72] исследовалась зависимость спектров поглощения и испускания ряда кумаринов, содержащих незакрепленную и закрепленную в цикл диалкиламиногруппы, от полярности растворителя. При увеличении полярности растворителя в ряду — циклогексан, этилацетат, ацетонитрил, этанол, водный этанол, вода — во всех случаях наблюдался длинноволновый сдвиг по-

лос поглощения и испускания, причем соединения с незакрепленной диалкиламиногруппой более чувствительны к изменению полярности. При снижении температуры по мере увеличения вязкости растворителя процесс ICT→TICT замедляется. Уменьшение квантовых выходов при увеличении полярности растворителя объясняется межмолекулярным взаимодействием, облегчающим безызлучательную дезактивацию через TICT-состояние.

На примере ряда 7-аминокумаринов было изучено влияние замещения при 7-N-атоме на спектрально-люминесцентные свойства [89].



$R^1, R^2, R^3 = \text{H, Ph, CH}_2\text{Ph, Ts, аллил}$

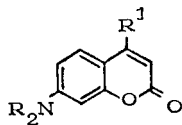


$R^1, R^2 = \text{H, Ph, Ts}$

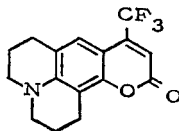
В спектрах поглощения всех кумаринов, содержащих замещенную аминогруппу, по сравнению с таковым 4-метил-7-аминокумарина (LVII) наблюдался батохромный сдвиг длинноволновой полосы примерно на 20 нм. В метаноле происходит батохромный сдвиг, по-видимому, за счет образования водородных связей. Введение различных заместителей к N-атому оказывает большее влияние на положение максимумов флуоресценции, чем максимумов поглощения. Батофлорный сдвиг при переходе от 4-метил-7-аминокумарина к пирролокумаринам достигает 40 нм. Введение фенильных групп в положение 3 создает возможность дополнительной делокализации π -электронной плотности, что приводит к сдвигу максимумов излучения в красную область. Замещение атомов водорода при 7-N-атоме на аллильные, бензильные, тозилные группы или построение пиррольного кольца сдвигает максимумы излучения в более длинноволновую область. Квантовые выходы флуоресценции всех соединений в метаноле ниже, чем в хлороформе, вероятно, за счет возможности безызлучательной деградации возбужденного состояния, включающей делокализацию π -электронов с участием водородных связей.

Влияние замещения в положениях 3 и 4 7-аминокумаринов изучалось в работе [11]. Показано, что электронодонорные заместители приводят к коротковолновому сдвигу полос поглощения и испускания, а электроноакцепторные группы — к длинноволновому сдвигу.

На базе нескольких замещенных 7-аминокумаринов (XIX), (LVII) — (LIX) было проанализировано влияние замещения и среды на спектрально-люминесцентные характеристики [18].



(XIX), (LVII)-(LIX)



(XLVII)

(LVIII) R=H, R¹=CF₃; (LIX) R=Et, R¹=CF₃

По данным расчетов методом ЧПДП, при фторировании 4-метильной группы в аминокумаринах возрастает внутримолекулярный перенос заряда с электронодонорных аминогрупп в пирановую часть молекулы. Введение электроноакцепторной цианогруппы в положении 3 способствует еще большему переносу заряда. В результате возрастают сила осциллятора перехода $S_0 \rightarrow S_1$ и сдвиг максимумов поглощения в длинноволновую область. Экспериментально это подтверждено длинноволновым сдвигом максимумов поглощения кумаринов (LVIII) и (LIX) по сравнению с максимумами поглощения соответственно кумаринов (LVII) и (XIX). Наличие в аминокумаринах сильных донорных и акцепторных групп в разных концах молекул приводит к разделению заряда и, следовательно, к высоким значениям дипольных моментов. Тем не менее дипольный момент при возбуждении в $S_{1\pi\pi^*}$ -состоянии резко увеличивается по сравнению с таковым в основном состоянии.

По оценке методом МЭСП [18] при возбуждении значения минимумов электростатического потенциала на электроноакцепторных центрах (C=O, CF₃, CN) возрастают, поэтому специфическое взаимодействие аминокумаринов и протонсодержащих растворителей в состоянии $S_{1\pi\pi^*}$ должно быть выше. Экспериментально это подтверждается тем, что сольватфлуорохромия аминокумаринов при переходе от диоксана к этанолу выше, чем сольватохромия.

В последнее время для описания спектрально-люминесцентных свойств 7-аминокумаринов используется так называемое сольватохромное уравнение [60]. На примере кумарина (XLVII) установлена хорошая корреляция положения максимумов поглощения и флуоресценции, а также ширины спектральных линий и функции полярности растворителя π^* [72]. Отмечены линейно зависящие от функции полярности π^* уширение спектральных линий в абсорбционных спектрах и сужение в эмиссионных, что обусловлено большей полярностью возбужденного состояния, нежели основного. Указывается также на увеличение стоксова сдвига при повышении функции полярности π^* .

В рамках полилинейных корреляций авторами [32, 103] объяснены аномалии в спектральных свойствах кумаринов (L) и (LVII). Выявлена хорошая корреляция между положением мак-

Характеристики основности 3-R¹-4-R²-6-R³-7-R⁴-кумаринов в основном и возбужденном состоянии

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	-pK _a	-pK _a *	ΔpK _a
H	H	H	H	6,82	5,77	1,05
H	Me	H	H	5,95	5,32	0,63
H	H	H	Me	6,06	2,07	3,99
H	OH	H	H	4,42	6,52	-2,10
H	H	H	OH	5,64	0,83	4,83
H	H	H	Br	6,96	2,34	4,62
H	Me	H	Me	5,44	2,71	2,73
H	Me	H	OH	4,42	-0,20	4,62
H	Me	H	OMe	5,34	-0,54	6,88
H	Me	H	Br	6,22	2,86	3,36
Me	Me	H	OH	4,18	-0,86	5,04
Pr	Me	H	OH	4,45	-0,59	5,04
H	Me	H	NH ₃ ⁺	7,38	9,06	-1,68
H	Me	H	NHt ₂ ⁺	7,40	9,08	-1,68
H	Me	OMe	H	5,69	3,17	2,52

симумов поглощения и испускания указанных кумаринов и полярностью растворителя π^* , с одной стороны, и способностью к образованию водородных связей — с другой.

Кислотно-основные свойства. В настоящее время кислотно-основные свойства 7-аминокумаринов широко используются для расширения оптического диапазона генерации лазеров. В то же время сведения об основности даже простейших представителей этого ряда в основном разрозненны и несут призрачный характер [5].

В работе [21] методом ИК-спектроскопии изучена протонноакцепторная способность ряда замещенных кумаринов на стадии образования Н-комплексов, определена также основность серии кумаринов (для 7-аминокумаринов приведены только данные по протонированию соответствующих монокатионов) в основном и первом возбужденном синглетном состоянии. Объектами исследования служили 4- и 7-замещенные кумарины как наиболее часто применяемые в лазерной технике. Значения pK_a кумаринов [21] в состоянии S₀ и S₁ приведены в табл. 1.

На основании данных ИК-спектроскопии было сделано заключение: производные кумаринов являются слабыми органическими основаниями, о чем можно судить по отсутствию протонирования указанных соединений в таких средах, как трифторуксусная кислота и водная серная кислота (концентрация последней до 50 %). При более высоких концентрациях кислоты происходит протонирование, что подтверждается соответствующими изменениями в спектрах поглощения. Поведение исследуемых соединений в водной серной кислоте удовлетворительно описывается функцией кислотности H₀. Для сравнительной оценки передачи влияния заместителей в положениях 4 и 7 на реакцион-

Кислотно-основные свойства 7-аминокумаринов

Соединение	Заместители в положениях			pK _a	pK _a [*]
	3	4	7		
XIX	H	Me	NEt ₂	0,70	-11,0
LVII	H	Me	NH ₂	0,79	-8,2
LX	H	H	NEt ₂	0,73	-12,2
LXI	Cl	Me	NEt ₂	0,82	-12,2
LXII	H	Me	NHEt	0,74	-9,9
LXIII	4-Метил-7-диэтиламино-кумарин-3-ил			0,89	-10,7

ный центр — карбонильную группу — был проведен корреляционный анализ величин pK_a с σ⁻ и σ⁺-константами заместителей. Из полученного при этом соотношения

$$pK_a = -6,770 - 2,809\sigma_4^+ - 1,575\sigma_7^+; r 0,969, n = 10$$

видно, что чувствительность реакционного центра к замещению в положении 4 приблизительно в 2 раза выше, чем в положении 7. Отсутствие корреляций аналогичного типа с σ-константами свидетельствует о преимущественной передаче влияния заместителей по механизму сопряжения.

Для оценки основности исследуемых соединений в возбужденном состоянии были определены значения pK_a^{*} по методу Ферстера. Полученные значения pK_a^{*} для незамещенного кумарина указывают на незначительное увеличение его основности в возбужденном состоянии. В возбужденном состоянии в отличие от основного заместители в положении 7 молекулы оказывают гораздо большее влияние на основность, чем соответствующие заместители в положении 4.

В последние годы получены данные об основности ряда 7-аминокумаринов в обоих состояниях [11]. В качестве растворителя использовали 80 % водный метилцеллозольв. Значения pK_a и pK_a^{*} (табл. 1) 7-аминокумаринов (XIX), (LVII), (LX) — LXIII) определяли спектрофотометрическим методом и на основании цикла Ферстера. Основность изучаемых 7-аминокумаринов оказалась намного ниже, чем у β-нафтиламина, что подтверждает наличие существенного внутримолекулярного переноса заряда в основном состоянии данных соединений.

Поляризация молекул 7-аминокумаринов в возбужденном состоянии S₁ по сравнению с основным S₀ должна приводить к значительному снижению основности атома азота. Об этом также свидетельствуют результаты квантово-химических расчетов [8]. Действительно, значения pK_a^{*} аминокумаринов (XIX), (LVII), (LX) — (LXIII), определенные по методу Ферстера, находятся в интервале от -8 до -12 (табл. 2). Такое резкое снижение основности 7-аминокумаринов при возбуждении указывает на существенное смещение электронной плотности от ато-

ма азота к атому кислорода карбонильной группы, что позволяет рассматривать структуру аминокумаринов в состоянии S_1 как биполярную с внутримолекулярным переносом заряда [72].

Данные спектроскопии ЯМР ^{13}C и ПМР. Некоторые сведения о спектрах ПМР замещенных кумаринов приводятся в обзоре [41], а также в исследованиях последних лет [13, 14, 16]. Влияние заместителей на химический сдвиг ^{13}C и ^1H в спектрах ЯМР 7-аминокумаринов было оценено в работе [12] на основании результатов изучения спектров ЯМР 10 наиболее распространенных лазерных красителей аминокумаринового ряда.

На основании данных спектроскопии ЯМР ^{13}C сделан вывод о том, что в 7-аминокумаринах наиболее экранированными являются атомы С-3, С-6 и С-8. Увеличение π -электронной плотности в указанных положениях проявляется и в химическом поведении 7-аминокумаринов. Так, именно эти атомы углерода атакуются различными электрофилами. Наиболее экранирован атом С-8, что объясняется дополнительным электронодонорным влиянием атома кислорода цикла, которое особенно велико в о-положении к гетероатому.

Сравнение спектров ПМР показало, что в наиболее сильном поле (5,8—6,1 м. д.) находятся сигналы протонов 3-Н, наименее экранированы протоны 4-Н, сигналы которых обычно наблюдаются в области 8,3—8,9 м. д. Сигналы протонов 5-Н проявляются в интервале 6,9—7,5 м. д. При наличии в положении 6 алкильной группы отмечается сильнополюсный сдвиг сигналов 5-Н ($\Delta \sim 0,5$ м. д.). Химические сдвиги протонов 6-Н в серии исследованных кумаринов подвержены незначительному влиянию заместителей, они регистрируются в интервале 6,6—6,7 м. д., то же относится к протонам 8-Н (интервал химических сдвигов 6,4—6,6 м. д.).

Таким образом, на основании обзора литературных данных можно заключить, что, во-первых, химия 7-аминокумаринов находится в начальной стадии развития. Практически отсутствуют синтетические подходы к 7-аминокумаринам, имеющим реакционноспособные группы в положении 4, недостаточно изучены реакции, затрагивающие лактонную карбонильную группу и аминобензольный фрагмент; во-вторых, несмотря на широкое применение 7-аминокумаринов в лазерной технике, мало обобщающих сведений о зависимости спектрально-люминесцентных свойств от структур молекул этих соединений. Решение данных задач нам представляется особенно актуальным на современном этапе исследования 7-аминокумариновых красителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абышев А. З. О строении продуктов фотореакции остола. — Химия природ. соедин., 1980, № 2,

с. 165—168. — 2. Акимова В. Н., Спетова М. А. Фотоокисление аминокумаринов в водно-мицеллярных растворах. — Оптика и спектроскопия, 1987, т. 63, № 1, с. 71—74. —

3. Вацура К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии. — М.: Химия, 1976. — 4. Грандберг И. И., Денисов Л. К., Мельникова Л. М. и др. Синтез и генерационные характеристики ряда 7-аминокумаринов. — Изв. ТСХА, 1984, вып. 4, с. 149—152. — 5. Грандберг И. И., Денисов Л. К., Попова О. А. 7-Аминокумарины. — ХГС, 1987, № 2, с. 147—174. — 6. Денисов Л. К., Ужинов Б. М. Гетероциклические соединения — активные среды для лазеров. — ХГС, 1980, № 6, с. 723—736. — 7. Дрексейдж К. Структура и свойства лазерных красителей. — В кн.: Лазеры на красителях. — М., 1976, с. 172—211. — 8. Жесткова Т. Т., Рябчикова Г. Г., Пикаев А. К. Импульсный фотолит этанольных растворов 4-метил-7-оксикумарина. — ЖПС, 1988, т. 33, № 5, с. 934—937. — 9. Зиньковская О. В., Кузнецова Н. А., Калля О. Л. Об участии синглетного кислорода в фотодеструкции воздушно-насыщенных растворов кумариновых красителей. — ЖПС, 1984, т. 41, № 4, с. 626—630. — 10. Ильченко Л. Я., Ковальчук Р. Е., Крохтяк В. Н., Ягупольский Л. М. Синтез 3-циано-4-перфторалкил-7-диэтиламинокумарин. — ЖОрХ, 1981, т. 17, № 12, с. 2630—2631. — 11. Карандашова Л. А., Паталаха Н. С., Курапов П. Б. и др. Спектрально-люминесцентные свойства 7-аминокумаринов. — Изв. ТСХА, 1988, вып. 1, с. 188—191. — 12. Кирпиченков М. А., Грандберг И. И., Денисов Л. К., Мельникова Л. М. ЯМР ¹³C- и ПМР-спектроскопическое изучение 7-аминокумаринов. — Изв. ТСХА, 1985, вып. 3, с. 172—175. — 13. Кирпиченков М. А., Левченко С. Л., Грандберг И. И. Реакции 4-метил-7-диэтиламинокумарина с электрофильными реагентами. — ХГС, 1987, № 10, с. 1324—1332. — 14. Кирпиченков М. А., Мельникова Л. М., Денисов Л. К., Грандберг И. И. Фотохимические реакции 7-аминокумаринов. 1. [2+2]-Циклоаддукты с винилбутиловым эфиром и акрилонитрилом. — ХГС, 1988, № 9, с. 1169—1175. — 15. Кирпиченков М. А., Мельникова Л. М., Денисов Л. К. и др. Фотохимические реакции 7-аминокумаринов. 3. Взаимодействие 4-метил-7-диэтиламинокумарина с олефинами и ацетиленами, содержащими электроакцепторные заместители. — ХГС, 1989, № 1, с. 30—36. — 16. Кирпиченков М. А., Мельникова Л. М., Юфит Д. С. и др. Фотохимические реакции 7-аминокумаринов. 2. [2+2]-Циклоаддукты со стирилом. — ХГС, 1988, № 9, с. 1176—1184. — 17. Комлев И. В., Тавризова М. А., Хролова О. К., Михайлова Т. А. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства гидразонов 3-формил- и 3-ацетил-7-диэтиламинокумарин. — ЖОХ, 1985, т. 55, № 4, с. 888—892. — 18. Лобода Л. И., Соколова И. В., Ильченко А. Я., Ковальчук Р. Е. Влияние замещения и среды на спектрально-люминесцентные свойства аминокумаринов. — ЖПС, 1984, т. 40, № 6, с. 954—959. — 19. Мельникова Л. М. Фотохимические реакции 7-аминокумаринов. — Автореф. канд. дис. М., 1988. — 20. Педаш Ю. Ф., Педаш В. Ф., Лузанов А. В., Дзюбенко И. И. Электронное строение возбужденных состояний молекулы кумарина полумпирической модели. — Инт радиофиз. и электроники АН УССР, препринт 84. — Харьков, 1977, с. 1—18. — 21. Пономарев О. А., Васппа Е. Ю., Ярмоленко С. Н., Митина В. Г. Основность производных кумарина в основном и возбужденном состояниях. — ЖОХ, 1985, т. 55, № 1, с. 179—183. — 22. Ajinomoto Co., Inc. — Jpn. Pat., N 59 222 457, Chem. Ab., 1985, vol. 102, N 221 206. — 23. Appleton H. B. — BRD Pat., N 1 033 218, Chem. Ab., 1961, vol. 55, N 1660. — 24. Atkins R. L., Bliss D. E. — J. Org. Chem., 1978, vol. 43, N 10, p. 1975—1980. — 25. Atkins R. L., Hammond P. R. — US Pat. Appl., N 630 591, Chem. Ab., 1977, vol. 86, N 43 578. — 26. Bissel E. R. — Synthesis, 1982, N 10, p. 846—848. — 27. Bissel E. R., Larson D. K., Croudace M. C. — J. Chem. Eng. Data, 1961, vol. 26, N 3, p. 348—353. — 28. Bissel E. R., Mitchell A. R., Smith R. E. — J. Org. Chem., 1980, vol. 45, N 12, p. 2283—2287. —

29. Chen C. H., Fox J. L., Lipfert J. L. — *J. Het. Chem.*, 1987, vol. 24, N 9, p. 931—935. — 30. Chodankar N., Sequeira S. — *Dyes a. Pigments.*, 1986, N 7, p. 231—236. — 31. Chu G., Yangbo F. — *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 1987, vol. 83, N 8, p. 2533—2539. — 32. Coosemans L., De Schryver F. C., Van Dormael A. — *Chem. Phys. Lett.*, 1979, vol. 65, N 1, p. 95—102. — 33. Czerney P., Hartman H. — *J. Pract. Chem.*, 1982, Bd 324, N 1, S. 21—28. — 34. Czerney P., Hartman H. — *J. Pract. Chem.*, 1981, Bd 323, N 4, S. 691—693. — 35. Darbarwar M., Sundaramurthy V., Subba Rao N. V. — *Ind. J. Chem.*, 1973, vol. 11, N 2, p. 115—117. — 36. Dorlar A., Neuner O. — *BRD Patt.*, N 28 16 028, *Chem. Ab.*, 1980, vol. 92, N 78 110. — 37. Dorlar A., Shellhammer C. — *BRD Patt.*, N 2 037 854, *Chem. Ab.*, 1972, vol. 77, N 7314. — 38. Dorlar A., Shellhammer C. — *US Patt.*, N 4 005 098, *Chem. Ab.*, 1977, vol. 86, N 122 955. — 39. Drexhage K. H., Harnish H., Raue R. — *BRD Patt.*, N 3 322 946, *Chem. Ab.*, 1980, vol. 102, N 133 552. — 40. Drexhage K. H., Reynolds G. — *Opt. Comm.*, 1975, vol. 15, N 3, p. 399—403. — 41. Duddeck H., Kaiser H. — *Org. Magn. Reson.*, 1982, vol. 20, N 2, p. 55—72. — 42. Engelmann A. — *BRD Patt.*, N 2 910 592, *Chem. Ab.*, 1981, vol. 94, N 32 183. — 43. Farbenfabriken Bayer A.-G. — *Fr. Patt.*, N 2 016 308, *Chem. Ab.*, 1971, vol. 74, N 127 560. — 44. Florin S. — *BRD Patt.*, N 3 533 075, *Chem. Ab.*, 1987, vol. 107, N 116 959. — 45. Hammond G. S., Stout C. A., Lamola A. A. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, vol. 86, N 5, p. 3103—3106. — 46. Hanifin J. W., Cohen E. — *Tetrahedron Lett.*, 1966, N 13, p. 1419—1424. — 47. Harnisch H. — *BRD Patt.*, N 2 413 371, *Chem. Ab.*, 1976, vol. 84, N 46 052. — 48. Harnisch H. — *BRD Patt.*, N 2 925 546, *Chem. Ab.*, 1981, vol. 94, N 176 685. — 49. Hasegawa M., Katsuki H., Yonezawa W., Yoshida T., Ikele Y. — *Chem. Lett.*, 1983, N 7, p. 1325—1329. — 50. Hausermann H. — *US Patt.*, N 2 881 186, *Chem. Ab.*, 1962, vol. 56, N 10 105. — 51. Hansermann H., Voltz J. — *BRD Patt.*, N 1 098 125, *Chem. Ab.*, 1962, vol. 56, N 10 158. — 52. Henry R. A. — *US Patt.*, N 4 200 753, P X., 1981, 2H23 411. — 53. Rodighiero P., Pastorini G., Guiotto A. — *J. Het. Chem.*, 1987, vol. 24, N 4, p. 1041—1047. — 54. Ichintangase T., Ichikawa M. — *Jpn. Patt.*, N 6915, *Chem. Ab.*, 1967, vol. 67, N 43 681. — 55. Jones G. H., Bergmark W. R., Jackson W. R. — *Opt. Commun.*, 1984, vol. 50, N 5, p. 320—324. — 56. Jones G. H., Jackson W. R., Choyoo-Choi, Bergmark W. R. — *J. Phys. Chem.*, 1985, vol. 89, N 2, p. 294—300. — 57. Jones G., Jackson W. R., Halpern A. M. — *Chem. Phys. Lett.*, 1980, vol. 72, N 2, p. 391—395. — 58. Jones G. H., Jackson W. R., Kanoctanaporn S., Halpern A. M. — *Opt. Commun.*, 1980, vol. 33, N 3, p. 315—318. — 59. Julia M. — *Fr. Patt.*, N 1 052 747, *Chem. Ab.*, 1960, vol. 54, N 579. — 60. Kamlet M. J., Abraham M. H., Taft R. W. — *J. Org. Chem.*, 1983, vol. 48, N 17, p. 2817—2887. — 61. Kanaoka Y., Takahashi T., Sekine T. — *Chem. Pharm. Bull.*, 1982, vol. 30, N 4, p. 1485—1487. — 62. Kanne D., Rapoport H., Hearst J. E. — *J. Medicin. Chem.*, 1984, vol. 27, N 4, p. 531—534. — 63. Kanne D., Straub K., Hearst J. E., Rapoport H. J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, vol. 104, N 24, p. 6754—6757. — 64. Kanne D., Straub K., Rapoport H., Hearst J. E. — *Biochem.*, 1982, vol. 21, N 5, p. 861—864. — 65. Kendal J. D., Waddington H. R. J. — *GB Patt.*, N 867 592, *Chem. Ab.*, 1961, vol. 55, N 21 927. — 66. Khan M. A., Morley M. L. — *J. Het. Chem.*, 1979, vol. 16, N 5, p. 997—1003. — 67. Knierzinger A., Wolfbeis O. — *J. Het. Chem.*, 1980, vol. 17, N 2, p. 225—229. — 68. Kunjappu J. T., Rao K. N. — *J. Photochem.*, 1987, vol. 39, N 1, p. 135—143. — 69. Lauria F., Vecchietti V. — *BRD Patt.*, N 2 459 076, *Chem. Ab.*, 1975, vol. 83, N 163 996. — 70. Lewis F. D., Howard D. K., Oxman J. D. — *J. Am. Chem. Soc.*,

- 1983, vol. 105, N 10, p. 3344—3345. — 71. Majerova H. — CSSR Patt., N 143 696, Chem. Ab., 1973, vol. 78, N 17 641. — 72. Maroncelli M., Fleming G. R. — J. Chem. Phys., 1987, vol. 86, N 11, p. 6221—6239. — 73. Maeda M. — Laser dyes. — Tokyo, OHM, 1984. — 74. Mehendalle S. D., Sunthankar S. V. — Ind. J. Chem., 1970, vol. 8, N 11, p. 969—971. — 75. Moeckli P. — Dyes a. Pigments., 1980, vol. 1, N 1, p. 3—15. — 76. Molho D., Aknin J. — C. R. Acad. Sci., 1964, vol. 259, N 9, p. 1645—1648. — 77. Morrison H., Curtis H., McDowell T. — J. Am. Chem. Soc., 1966, vol. 88, N 23, p. 5415—5419. — 78. Muthuramu K., Ramamurthy V. — J. Org. Chem., 1982, vol. 47, N 20, p. 3977—3980. — 79. Nach W., Scheuermann H. — BRD Patt., N 2 144 591, P X., 1981, 16H21811. — 80. Noack H., Gunter R., Hartman H. — DDR Patt., N 224 592, Chem. Ab., 1986, vol. 105, N 210 413. — 81. Otsuki T. — Chem. Lett., 1987, N 3, p. 453—457. — 82. Patsch M., Andree F. — BRD Patt., N 2 659 698, Chem. Ab., 1978, vol. 89, N 112 430. — 83. Pechman H. — Chem. Ber., 1899, Bd 32, S. 3681—3690. — 84. Pechman H., Schwarz O. — Chem. Ber., 1899, Bd 32, S. 3696—3699. — 85. Pechman H., Schwarz O. — Chem. Ber., 1899, Bd 32, S. 3699—3704. — 86. Pirki J., Fisar C. — CSSR Patt., N 180 246, Chem. Ab., 1980, vol. 93, N 26 279. — 87. Pretaha J. E. — US Patt., N 3 008 969, Chem. Ab., 1962, vol. 57, N 12 440. — 88. Rafic H., Bahgat A. — Can. J. Chem., 1985, vol. 63, N 6, p. 1173—1179. — 89. Reddy A. R., Prasad D. V., Darbarwar M. — J. Photochem., 1986, vol. 32, N 1, p. 69—80. — 90. Rowden K., Nansen N., Taylor G. R. — J. Chem. Soc., 1968, N 2, p. 174—177. — 91. Sakakibara S. — BRD Patt., N 2 932 381, Chem. Ab., 1980, vol. 93, N 26 818. — 92. Sato K. — Jpn. Patt., N 7 380 122, Chem. Ab., 1974, vol. 80, N 84 705. — 93. Schryver F. — PCT Int. Appl WO, N 02 133, Chem. Ab., 1985, vol. 102, N 24 610. — 94. Schenck G. O., I. von Wilucki, Krauch C. H. — Ber., 1962, Bd 95, N 6, S. 1409—1412. — 95. Shellhammer C. W. — GB Patt., N 1 145 966, Chem. Ab., 1969, vol. 71, N 14 180. — 96. Shellhammer C. W., Dorlar A. — GB Patt., N 1 163 876, Chem. Ab., 1970, vol. 72, N 22 599. — 97. Sinistera J. V., Marinas J. M. Monatsh. Chem., 1985, Bd 116, N 1, S. 1335—1338. — 98. Song F., Beck G., Saese K. — Eur. Patt., N 101 897, Chem. Ab., 1984, vol. 101, N 8712. — 99. Specht D. P., Martic P. A., Farid S. — Tetrahedron., 1982, vol. 38, N 9, p. 1203—1211. — 100. Straub K., Kanne D., Hearst J. E., Rapoport H. — J. Am. Chem. Soc., 1981, vol. 103, N 9, p. 2347—2350. — 101. Sugimoto H., Idu C. F., Furusaki A. — Chem. Lett., 1984, N 6, p. 911—914. — 102. Sumiki Y., Ishii Y. — Jpn. Patt., N 6134, Chem. Ab., 1956, vol. 50, N 7874. — 103. Taft R. W., Kamlet M. L., Dickinson Ch. — Chem. Phys. Lett., 1981, vol. 77, N 1, p. 69—72. — 104. Trebra R. J., Koch T. H. — Appl. Phys. Lett., 1983, vol. 42, N 2, p. 129—131. — 105. Trebra R. J., Koch T. H. — J. Photochem., 1986, vol. 35, N 1, p. 33—46. — 106. Trebra R. J., Koch T. H. — J. Photochem. a. Photobiol. A: Chemistry, 1987, vol. 41, p. 111—120. — 107. Umemoto B., Kitao T., Konishi K. — Kogyo Kagaku Zasshi., 1970, vol. 73, N 6, p. 1146—1151. — 108. Winters B. H., Mandelberg H. Y., Mohr W. B. — Appl. Phys. Lett., 1974, vol. 25, N 12, p. 723—724. — 109. Wolfbeis O. S. — Monatsh. Chem., 1977, Bd 108, S. 499—504. — 110. Wolfbeis O. S., Baustert J. H. — J. Het. Chem., 1987, vol. 22, N 5, p. 1215—1218. — 111. Wolfbeis O., Lippert E., Schwarz H. — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1980, vol. 84, N 11, p. 1115—1119. — 112. Woods L. L., Fooladi M. M. — J. Chem. Eng. Data., 1968, vol. 13, N 3, p. 440—442.

Статья поступила 10 июня 1989 г.

SUMMARY

Up-to-date literary information on synthesis, thermal and photochemical reactions, as well as the results of studying physicochemical properties in a wide range of 7-aminocoumarin dyes have been generalized in the paper.