

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

на правах рукопису

ТОЛМАЧОВА ВАЛЕНТИНА СЕРГІЇВНА

ЗАМІЩЕНІ ТА ГЕТАРЕНОКОНДЕНСОВАНІ 1.3.3-ТРИМЕТИЛ-2-МЕТИЛЕН- І
1.2.3.3-ТЕТРАМЕТИЛІНДОЛІНИ ТА БАРВНИКИ НА ЇХ ОСНОВІ

02.00.03* - органічна хімія

Автореферат дисертації на здобуття
наукового ступеня кандидата хімічних наук

КИЇВ - 1994



00756509 (W)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Київському університеті ім. Тараса Шевченка.

Науковий керівник: академік НАН України, доктор хімічних наук, професор Ф. С. Бабичев

Науковий консультант: доктор хімічних наук Ф. А. Михайленко

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор Л. М. Ягупольський

кандидат хімічних наук О. П. Козинченко

Провідна організація: Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
м. Київ

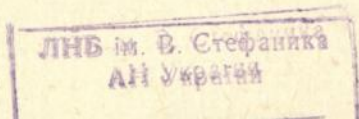
Захист відбудеться 28 червня 1994 року о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 068. 18.02 в Київському університеті ім. Тараса Шевченка за адресою: 252017, Київ-17, вул. Володимирська, 64, в аудиторії 518 хімічного факультету.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Київського університету ім. Тараса Шевченка за адресою: вул. Володимирська, 58.

Автореферат розісланий 27 травня 1994 року.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради, к. х. н.

Кисіль В. М.



Актуальність теми. За сто років, що минули після відкриття 1,3,3-триметил-2-метиленіндоліну - основи Фішера, набуто значний фактичний матеріал стосовно властивостей і методів отримання сполук цього типу. 2-Метиленіндолінові основи є важливими вихідними речовинами для синтезу барвників різних класів, в тому числі, барвників, що застосовуються в текстильній промисловості для фарбування штучних волокон, шкіри, бавовни, а також для розробки фото- та термохромних матеріалів, лазерних елементів. Індоліаніни запатентовані як оптичні сенсори для галогенсрібних світлочутливих матеріалів і в електрофотографії. Сполуки такого типу використовуються як діагностичні засоби в медицині і проявляють протипухлинну активність.

Для синтезу модифікованих у бензольному ядрі 2-метиленіндолінів здебільшого застосовується класична циклізація гідразонів за Фішером, тому ті типи заміщених і конденсованих 2-метиленіндолінів, які неможливо отримати за цієї реакції, невідомі або важкодоступні. Саме до них відносяться гетарилзаміщені 2-метиленіндоліни, 2-метиленіндоліни з кислотними залишками і декількома електроноакцепторними замісниками в бензольному ядрі та гетареноконденсовані триядерні 2-метиленіндоліни лінійної будови.

Цілеспрямована модифікація молекули 2-метиленіндоліну, що полягає у введенні замісників в ароматичне ядро і в одержанні 2-метиленіндолінів, конденсованих з іншими циклами, а також синтез на їх основі барвників, сприяє успішному розв'язанню практичних завдань, пошуку нових речовин з корисними властивостями і лишається актуальною на сьогодні.

Мета роботи. Розробити нові препаративні методи синтезу 2-метиленіндолінів. Застосовуючи ці методи, одержати 2-метиленіндоліни невідомих типів. Використовуючи особливості будови отриманих індолінів, синтезувати барвники з бажаними спектральними властивостями, в тому числі, цінними для практичного застосування.

Наукова новизна і практична цінність роботи. Розроблено новий метод одержання модифікованих у бензольному ядрі 2-метиленіндолінів, який полягає у відновленні 1,3,3-триметил-2-метиленіндоліну до 1,2,3,3-тетраметиліндоліну з наступним введенням замісників в ароматичне ядро 1,2,3,3-тетраметиліндоліну і подальшим окисненням до заміщених 1,3,3-триметил-2-метиленіндолінів. За цим методом синтезовані перші 1,3,3-триметил-2-метилен-5-(бензозоліл-2)індоліни. Вивчення спектральних властивостей поліметинових барвників, одержаних на їх

основі, показало, що введення гетероароматичних угруповань в індоціаніни призводить до значних батохромних зміщень довгохвильової смуги поглинання. Розроблено препаративний метод синтезу 2-метилен-5-сульфоіндоліну - доступного синтону для отримання водорозчинних поліметинових барвників, один із яких знайшов застосування в поліграфії. Вперше одержано 7-амінокумарини, в яких аміногрупа входить до індолінового циклу. Розроблено методи синтезу 5- та 6-аміно-2-метиленіндолінів, а також 5,6-дизаміщених нітро-аміно-2-метиленіндолінів - вихідних речовин в синтезі трьохядерних гетареноконденсованих 2-метиленіндолінів лінійної будови з фрагментами піридину, піразину, імідазолу. Вивчено галохромні властивості індоціанінів, одержаних на основі гетарилзаміщених і гетареноконденсованих 2-метиленіндолінів. Показано, що азааналоги ЗН-індолу з ядрами піролог(2,3- ν)-, піролог(3,2-сіпіридинів, піролог(3,2-сіхіноліну, утворюють по азиновому атому азоту четвертинні солі, із яких одержано поліметинові барвники. Знайдено, що ці барвники можуть утворювати до п'яти галохромних форм без розриву ланцюга спряження хромофору.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 12 статей і тези 11 доповідей.

Апробація матеріалу. Результати роботи доповідались на IV-V Все-союзних симпозіумах "Фізика і хімія поліметинових барвників" (Звенигород, 1985, Черноголовка, 1989), на Всесоюзній конференції "Хімія, біохімія і фармакологія похідних індолу" (Тбілісі, 1991), XIV-XVI Українських конференціях з органічної хімії (Одеса, 1982, Ужгород, 1986, Тернопіль, 1992), на наукових конференціях молодих учених (Ужгород, 1989, Іркутськ, 1990, Київ, 1990).

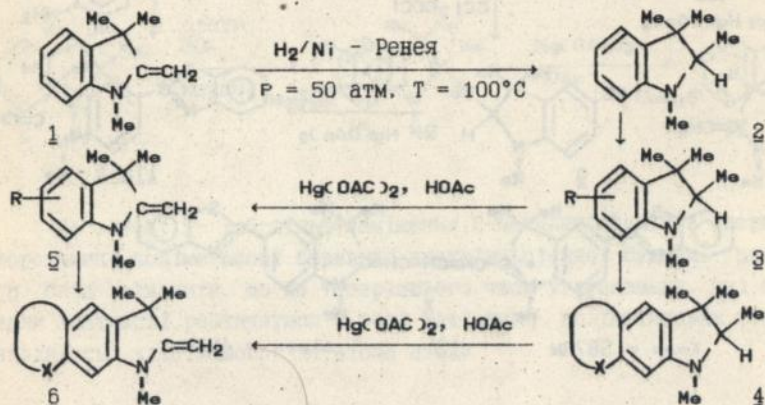
Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, трьох розділів, де викладено основні результати роботи і проведено їх обговорення, експериментальної частини, висновків, списку використаної літератури (150 найменувань), додатку. Кожному із трьох розділів передують літературна довідка. Робота включає 7 малюнків, 15 таблиць. Повний обсяг дисертації з додатком 175 сторінки.

Основні результати роботи та їх обговорення.

1.1. Заміщені 1.2.3,3-тетраметил- і 1.3,3-триметил-2-метиленіндоліни.

Нами вперше застосований новий підхід до синтезу модифікованих у

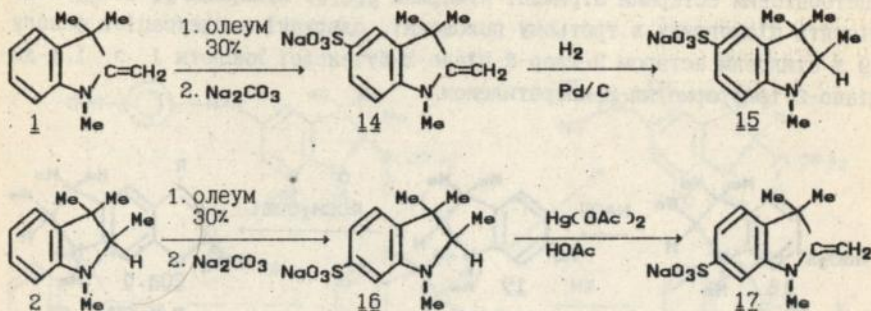
ароматичному циклі 2-метилєнїндолінїв, який полягає у відновленні 1.3.3-триметил-2-метилєнїндоліну **1** до 1.2.3.3-тетраметилїндоліну **2** з подальшим синтезом на його основі заміщених і конденсованих тетраметилїндолінїв **3** та **4**. Наступне окиснення дозволяє отримати нові типи 2-метилєнїндолінїв **5** і **6**. Найбільш зручно відновлення проводити каталітичним гїдруванням над *n*; Ренея, а для окиснення використовувати ацетат ртуті(II), що можна представити схемою:



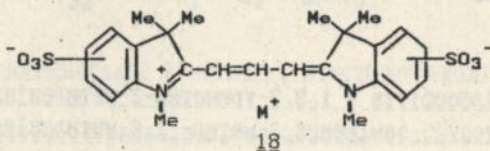
1.1. Синтез 1.3.3-триметил-2-метилєн-5-(бензазолїл-2)їндолінїв та поліметинових барвникїв на їх основї.

За розробленим методом в п'яте положення 2-метилєн- і 2-метилїндоліну введено атом бром та альдегідну групу (сполуки **7,8**). Обробкою формільного похідного **8** гїдроксилаїном і хлорангїдрїдом трихлор-оцтової кислоти отримано нїтрил **9**, який окиснено до **10**. Конденсацією сполук **9** і **10** з орто-замїщеними аїлінами одержанї 2-метилєн-5-(бенз-азолїл-2)їндоліни - першї 2-метилєнїндоліни з гетероциклїчними залиш-ками в бензолному ядрї. На основї сполук **11a-в** синтезованї полімети-новї барвники. Серед них слїд відзначити 5-бензотїазолїлзамїщенї симетричнї їндокарбоїанїн **12** та їндотрикарбоїанїни **13a,б**, батохромнї змїщення довгохвильового максимуму поглинання яких становлять відпо-відно 40 нм і 35 нм. Це найбільшї батохромнї ефекти, які спостерїга-ються за введення електроноакцепторних замїсникїв в ароматичне кільце їндоїанїнїв.

джено синтезом ізомерних сульфоіндолінів **15** і **17** (див. схему), а також зіставленням спектрів ЯМР ^1H і ^{13}C одержаних сполук.



На основі 5- і 6-сульфозаміщених 2-метилєнїндолінів одержані водорозчинні поліметинові барвники внутрішньоїонної будови, наприклад, **18**. Слід зазначити, що до теперішнього часу угруповання, які б надавали здатності розчинятися в воді катіонним поліметиновим барвникам вводились, здебільшого, до атома азоту.

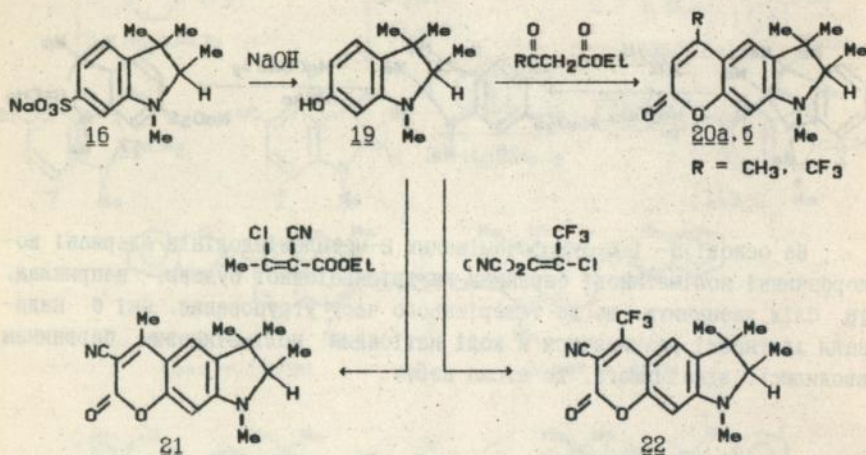


1.3. Кумаринові барвники на основі 1,2,3,3-тетраметил-6-гідроксиіндоліну.

Похідні 7-амінокумаринів використовуються як активні лазерні середовища. На сьогодні відомі лише 7-амінокумарини, в яких аміногрупа задля збільшення спряження з гетероциклом вводилась у шестичленні циклічні системи. 7-амінокумарини, в яких аміногрупа входила б до індолінового циклу, невідомі.

Лужною плавкою натрієвої солі 6-сульфоіндоліну **16** одержаний

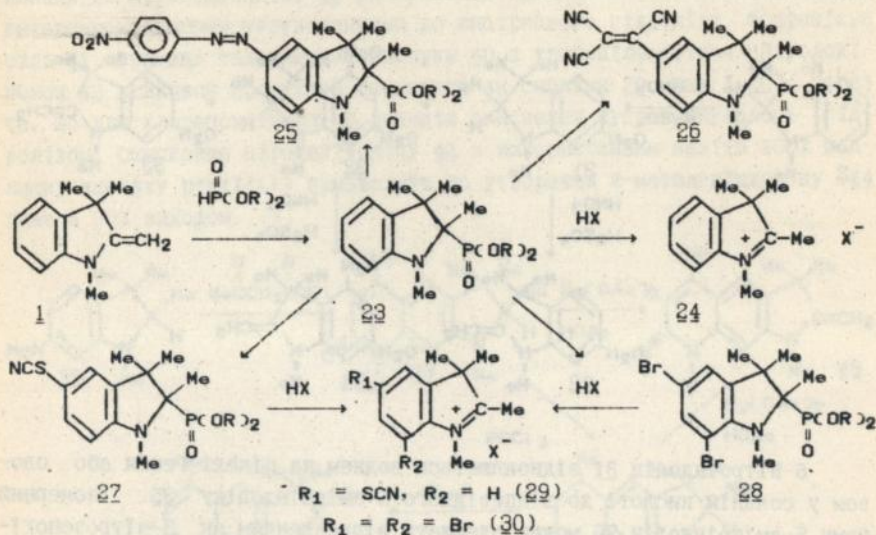
1,2,3,3-тетраметил-6-гідроксиіндолін - вихідна сполука в синтезі кумаринових барвників. Конденсацією фенолу **19** з ацетооцтовим і трифтороацетооцтовим естерами отримані кумарини **20a, б**. Кумарини **21** і **22**, що містять ціаногрупу в третьому положенні, одержані конденсацією фенолу **19** з етиловим естером 3-хлор-2-ціано-2-бутенової кислоти і з 1,1-дціано-2-трифторметил-2-хлоретиленом.



1.4. Адукти діалкілфосфітів з 1,3,3-триметил-2-метиленіндоліном - реанти для синтезу 5-заміснених 2-метил- і 2-метиленіндолінів.

У розглянутому вище методі для синтезу заміснених у бензольному ядрі 1,3,3-триметил-2-метиленіндолінів використовувались 1,2,3,3-тетраметиліндоліни. Для захисту метиленової групи в 2-метиленіндоліні і ми застосували й інший підхід. Як з'ясувалось, кислі фосфіти легко приєднуються до подвійного зв'язку, утворюючи 2-фосфорильовані тетраметиліндоліни **23**, які під дією мінеральних кислот розкладаються на солі 1,2,3,3-тетраметил-3Н-індолію **24** і діалкілфосфіти. Так, 2-фосфорильовані тетраметиліндоліни вводились у реакції електрофільного заміснення з утворенням заміснених в ароматичному ядрі тетраметиліндолінів **25-28**. Але сполуки **25** і **26** не вдалось перетворити в відповідні солі 3Н-індолію навіть за довготривалого кип'ятіння у розчині нвр, в

зв'язку з сильним зниженням основності індолінієвого атома азоту під дією введених електроноакцепторних триціаноетилен- і пара-нітрофенілдіазогруп.

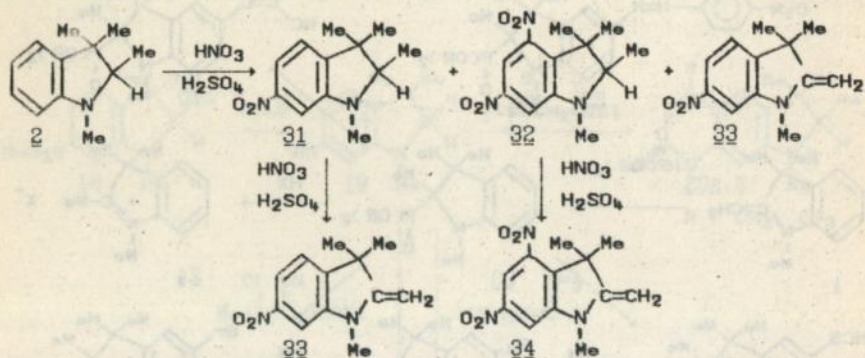


2. Гетареноконденсовані 2-метил- і 2-метиленіндоліни лінійної будови.

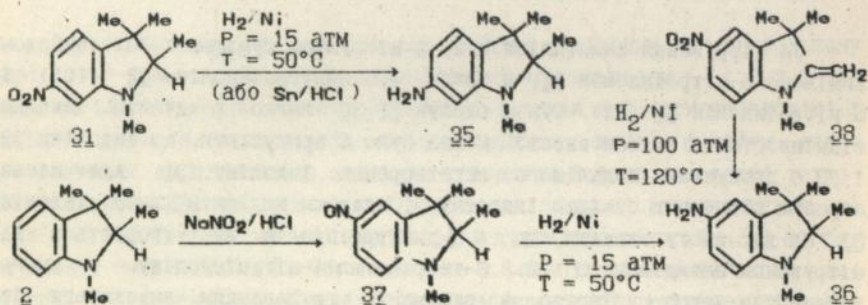
2.1. Нітро- і амінозамінені 2-метил- та 2-метиленіндоліни.

За нітрування 2-метиліндоліну 2 нітрувочою сумішшю з 70% виходом виділено 6-нітроіндолін 31, а також 4,6-динітроіндолін 32 (10%) і 6-нітроіндолін 33 (7%). Суміш сполук 31-33 легко розділити завдяки відмінностям в їх основності. Можна було б припустити, що індоліни 32 і 33 є продуктами подальшого перетворення індоліну 31. Але після обробки нітрувочою сумішшю індоліну 31 вдалося виділити лише індолін 33. Це дає змогу вважати, що 4,6-динітроіндолін 32 утворюється за нітрування невиділеного 1,2,3,3-тетраметил-4-нітроіндоліну, у якого нітрогрупа через сусідство з об'ємним угрупованням виводиться із спряження з бензольним ядром, що суттєво зменшує її електроноакцепторні властивості. Подібно до індоліну 31, індолін 32 також окисню-

ється сумішшю азотної і сірчаної кислоти, при цьому вдалося отримати індолін **34**, який неможливо синтезувати циклізацією за Фішером. Динітроіндоліни **32** і **34** - досить слабкі основи, які не розчиняються в концентрованій соляній кислоті і не утворюють солей з пара-толуолсульфо-кислотов.

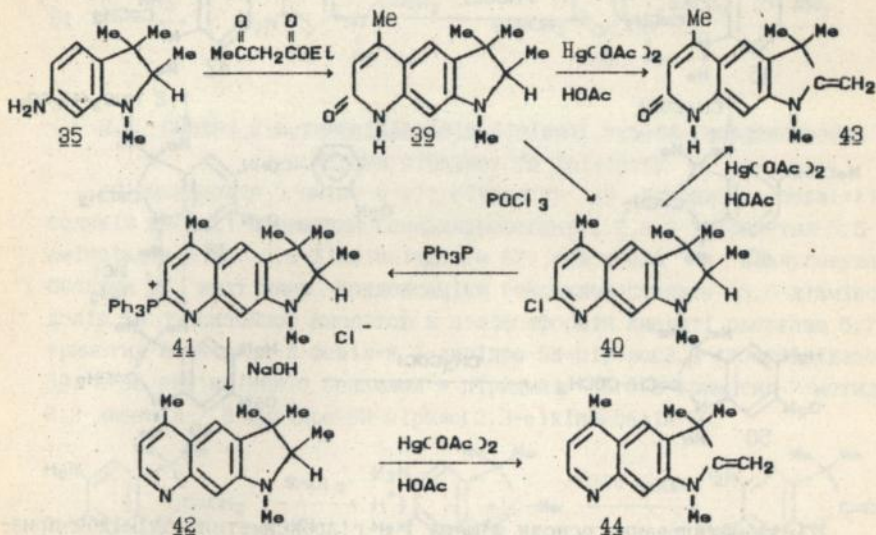


6-Нітроіндолін **31** відновлюється воднем на нікелі Ренея або оловом у соляній кислоті до відповідного 6-аміноіндоліну **35**. Ізомерний йому 5-аміноіндолін **36** можна одержати відновленням як 5-нітрозопохідного тетраметиліндоліну **37**, так і відновленням 1,3,3-триметил-2-метил-5-нітроіндоліну **38**.



2.2. Синтез похідних піроло[3,2-а]хіноліну.

Нагріванням 6-аміноіндоліну **35** з ацетооцтовим естером одержано єдиний із чотирьох можливих ізомерів - піролохінолон **39**, який за дії хлороксиду фосфору перетворюється на хлорохідне **40**. Для його відновлення до піролохіноліну **42** використана здатність фосфонієвих солей з гетероароматичними угрупованнями до вибіркового гідролізу. Фосфонієва сіль **41** отримана сплавленням сполуки **40** з трифенілфосфіном. Піролохінолон **43** виявився продуктом окиснення як сполуки **39**, так і **40**, через те, що для хлорохідного **40** реакція окиснення супроводжувалась гідролізом. Окиснення піролохіноліну **42** з використанням навіть 100% надлишку ацетату ртуті(II) призводить до утворення 2-метиленіндоліну **44** лише з 30% виходом.

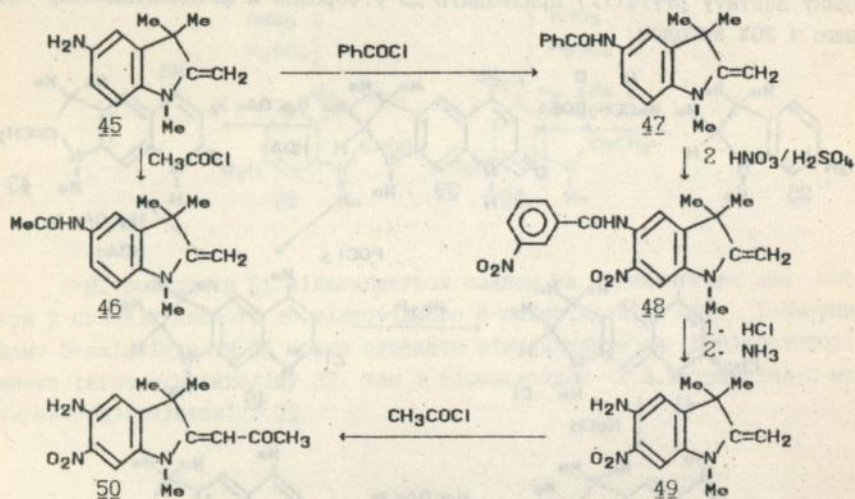


2.3. Нітро-, аміно-5,6-дизамішені 2-метил-і 2-метиленіндоліни.

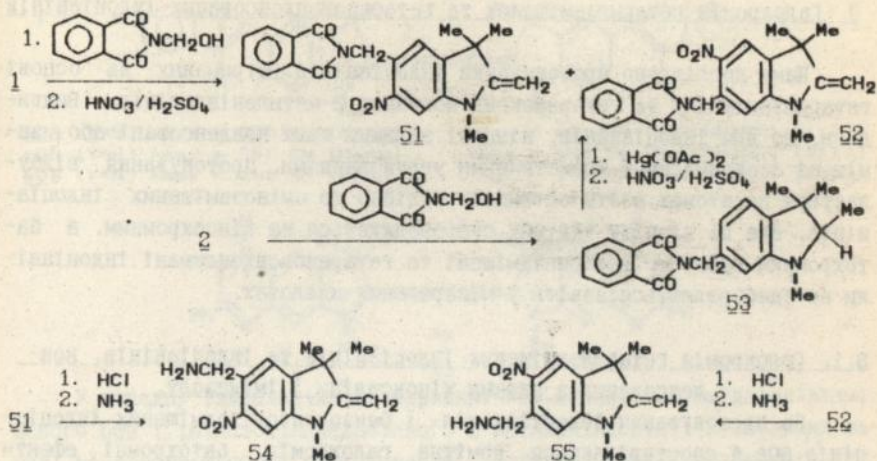
Перспективними синтонами для синтезу трьохядерних гетареноконденсованих 2-метиленіндолінів лінійної будови є 2-метиленіндоліни з нітро- та амінозамісниками в п'ятому і шостому положеннях бензольного ядра. Слід зазначити, що сполуки такого типу до теперішнього часу бу-

ли невідомі.

Ацилюванням 1,3,3-триметил-2-метилен-5-аміноіндоліну **45** одержані 5-ацетиламіно-(**46**) і 5-бензоїламіно-(**47**)індоліни. За нітрування бензоїльного похідного **47** надлишком нітрувочної суміші утворюється динітропохідне **48** за рахунок одночасного нітрування бензоїльної групи і бензоїльного ядра гетероциклу. Ацилювання індоліну **49**, одержаного після гідролізу сполуки **48**, виключно відбувається по метиленовій групі молекули в зв'язку з сильним зниженням нуклеофільності аміногрупи.

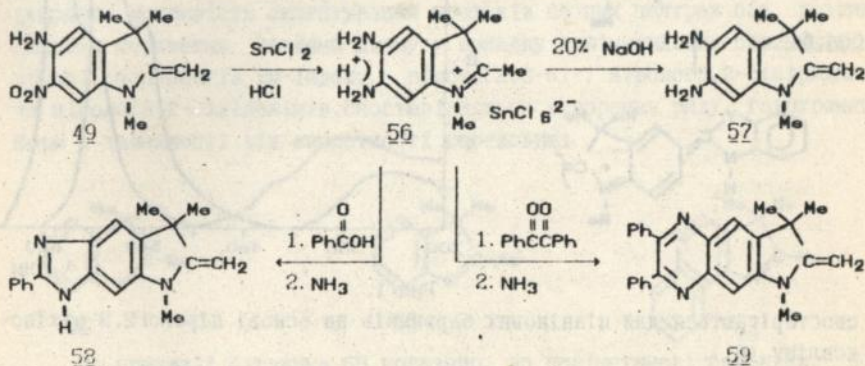


Амідометилування основи Фішера 1 *N*-гідроксиметилфталімідом призводить до суміші 5- і 6-заміщених індолінів, за подальшого нітрування якої утворюються нітроізомери **51** (53%) і **52** (5%). Із значно більшим виходом (79%) 5-нітро-6-фталімідометиліндолін **52** отримано амідометилуванням 2-метиліндоліну **2** з подальшим окисненням ацетатом ртуті(II) та нітруванням азотною кислотою ($d=1.52$) в концентрованій сірчаній кислоті індоліну **53**. В результаті гідролізу відбувається перехід від нітроіндолінів **51** і **52** з амідометильними групами до нітроіндолінів **54** і **55** з амінометильними групами.



2.4. Синтез 2-метиленіндолінів лінійної будови, конденсованих з ядрами піразину та імідазолу.

Відновленням 5-аміно-6-нітроіндоліну 49 хлоридом олова(II) в соляній кислоті отриманий гексахлоростанат 1,2,3,3-тетраметил-5,6-діаміноіндолію 56. 5,6-Діаміноіндолін 57, утворений за підлогування сполуки 56, нестійкий. Конденсацією гексахлоростанату 5,6-діаміноіндолію 56 з бензойною кислотою в поліфосфорній кислоті одержано 5,7,7-триметил-6-метилен-2-феніл-6,7-дигідро-5Н-піролог 2,3-ф бензімідазол 58, а за кип'ятіння з бензилом в піридині - 6,6,8-триметил-7-метилен-2,3-дифеніл-7,8-дигідро-6Н-піролог 2,3-а іхіноксалін 59.



3. Галохромія гетарилзамішених та гетареноконденсованих індоціанінів

Нами досліджено протонування індоціанінів, отриманих на основі гетарилзамішених та гетареноконденсованих 2-метиліндолінів. Виявилось, що для індоціанінів, кінцеві залишки яких конденсовані або замінені азотовмісними ароматичними угрупованнями, протонування відбувається по атомах азоту останніх, подібно до амінозамішених індоціанінів, але на відміну від них супроводжується не гіпсохромним, а батохромним ефектом. Гетарилзамішені та гетареноконденсовані індоціаніни не знебарвлюються навіть у мінеральних кислотах.

3.1. Галохромія гетарилзамішених індоціанінів та індоціанінів, конденсованих з ядрами хіноксаліну і імідазолу.

За протонування бензотіазоліл- і бензоксазолілзамішених індоціанінів 60a, б спостерігається помітна галохромія, батохромні ефекти становлять відповідно 26 нм і 24 нм, а також батохромне зміщення короткохвильової смуги поглинання і поява перегіну при 430 нм. Останнє можна пояснити виникненням спряженого угруповання, яке складається із гетарилпротонованого замісника і ядра індоліну. Взаємодія локального хромофору з основним хромофором призводить до батохромного зміщення довгохвильової смуги поглинання. (Рис. 1). Подібні спектральні ефекти

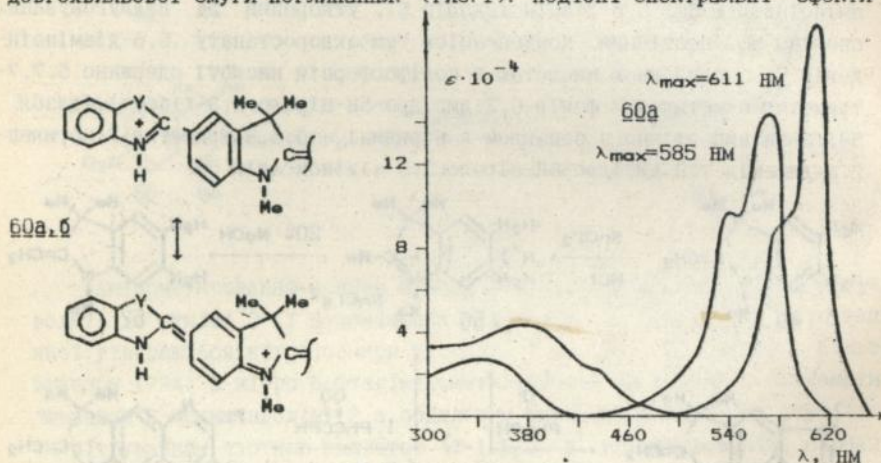
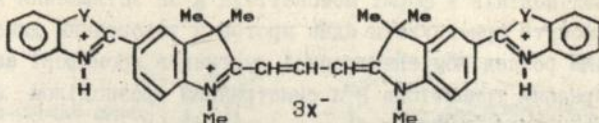


Рис. 1.

спостерігаються для ціанінових барвників на основі піролог 2,3-дихіноксаліну (61).



60a (Y=S) $\lambda_{\max} = 585 \text{ nm}$ (MeOH)

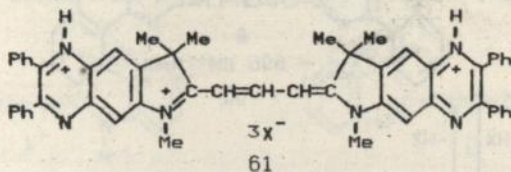
$\lambda_{\max} = 611 \text{ nm}$ (MeCOOH:HCl (1:1))

60b (Y=O) $\lambda_{\max} = 581 \text{ nm}$ (MeOH)

$\lambda_{\max} = 605 \text{ nm}$ (MeCOOH:HCl (1:1))

60b (Y=N) $\lambda_{\max} = 584 \text{ nm}$ (MeOH)

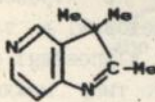
$\lambda_{\max} = 591 \text{ nm}$ (MeCOOH:HCl (1:1))



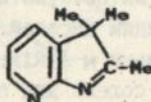
У випадку індоціанінових барвників на основі бензімідазолілзаміщеного 60в і імідазолілanelьованого 2-метиліндолінів позитивний заряд, що утворюється за протонування, практично повністю зосереджується на ядрі бензімідазолу, чим обумовлюється незначна (до 7 нм) галохромія.

3.2. Галохромія поліметинових барвників на основі азааналогів 3Н-індолу, похідних піролопіридинів та піролохінолінів.

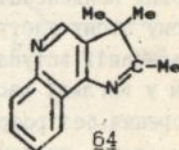
2.3.3-Триметил-3Н-піроло-[3.2-с]піридин 62, -[2.3-в]піридин 63, -[3.2-с]хінолін 64, утворюють четвертинні солі по азиновому атому азоту, на основі яких одержані поліметинові барвники. Наявність в молекулах таких симетричних або несиметричних барвників атомів азоту з вільними парами електронів, які не беруть участі у спряженні, передбачає можливість акцептування протонів по цих центрах без розриву ланцюга спряження. Завдяки цьому, у випадку поліметинових барвників на основі азааналогів 3Н-індолу - піроло[2.3-в]-, піроло[3.2-с]піридинів та піроло[3.2-с]хінолінів спостерігається утворення ряду галохромних форм в залежності від кислотності середовища.



62



63



64

На прикладі барвника 65 показано, що поліметинові барвники, по-

хідні піролохінолінів у формі монокатіона **A** за збільшення кислотності середовища можуть приєднувати один протон з утворенням дикатіона **B** з несиметричним розподілом електронної густини в хромофорі або два протони з утворенням трикатіона **B** з симетричним розподілом електронної густини в хромофорі. (Рис. 2).

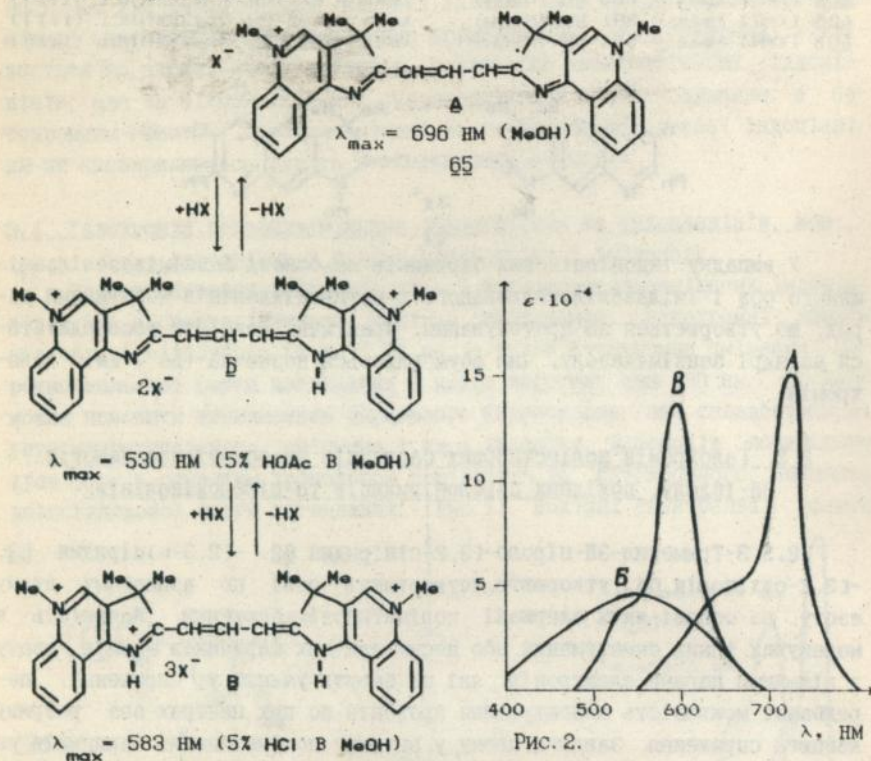
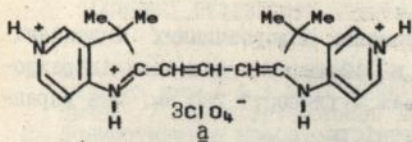


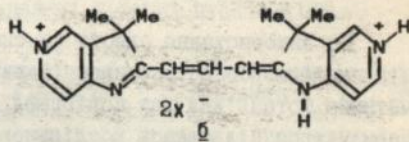
Рис. 2.

Подібні галохромні перетворення можна спостерігати для поліметинових барвників ряду піролопіридинів.

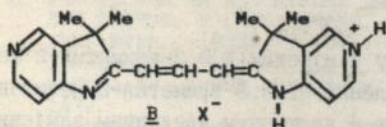
Четвертинні солі 5- і 7-азаіндоленінів, які мало активні в ціанінових конденсаціях, можна активізувати протонуванням по піроленіновому атому азоту з утворенням дисолей. У кислому середовищі в такі конденсації вступають не тільки *n*-алкільні солі, але і відповідні основи у вигляді двопротонних солей. Для барвників такого типу можливе утворення без розриву ланцюга спряження хромофору п'яти галохромних форм (a-d), як показано на прикладі барвника 66. (Рис. 3). Така кількість галохромних форм для поліметинових барвників спостерігається вперше.



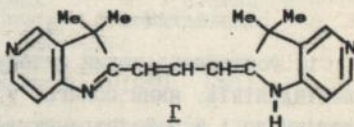
$\lambda_{\text{max}} = 534 \text{ nm}$ (MeOH + HCl)



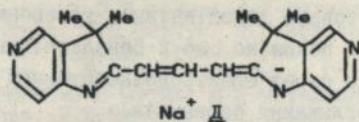
$\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$ (HOAc + Et₃N)



$\lambda_{\text{max}} = 422 \text{ nm}$ (HOAc + NaOAc + MeOH)



$\lambda_{\text{max}} = 444 \text{ nm}$ (MeOH, Et₃N)



$\lambda_{\text{max}} = 567 \text{ nm}$ (0.05% MeONa, MeOH)

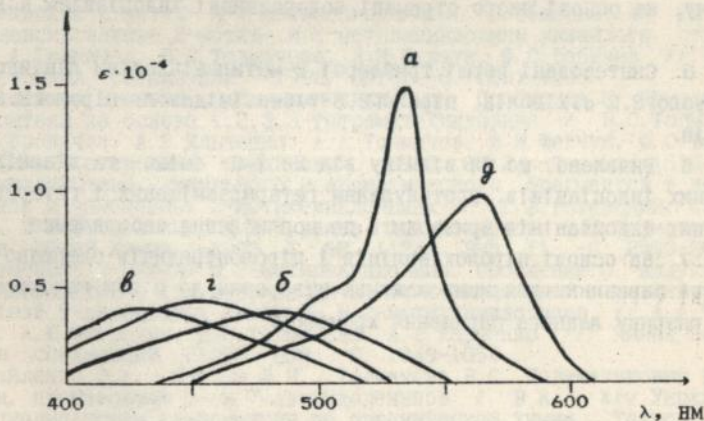


Рис. 3.

Практична цінність роботи.

За використання одного із синтезованих водорозчинних індоціанінів як фільтрового барвника (барвник № 7101у) створена нова інфрачервона фотоплівка для поліграфії з макс чутливості 780 нм, яка характеризується підвищеною роздільною здатністю.

Висновки.

1. Розроблено новий метод синтезу заміщених 1,3,3-триметил-2-метилєнїндолінїв, який полягає у відновленні 1,3,3-триметил-2-метилєнїндоліну до 1,2,3,3-тетраметилїндоліну з наступним введенням замісників у бензолне ядро 1,2,3,3-тетраметилїндоліну і подальшим окисненням одержаних сполук до заміщених 2-метилєнїндолінїв.

2. Вперше синтезовано індоціанїни з гетероциклїчними замісниками в ароматичному ядрї і показано, що 2-бензасолїльні угруповання здатні викликати максимальне серед електроноакцепторних замісників батохромне зміщення смуги поглинання барвникїв.

3. Вперше синтезовано 7-амїнокумарини, в яких амїногрупа входить до складу їндолінового циклу.

4. Розроблено препаративний метод синтезу 5-сульфо-2-метилєнїндоліну, на основї якого отриманї водорозчинні їндоціанїни нового типу.

5. Синтезованї перші триядерні 2-метилєнїндоліни лїнійної будови - піролог3,2-єїхінолін, піролог2,3-їїбензімідазол, піролог2,3-єїхінокалін.

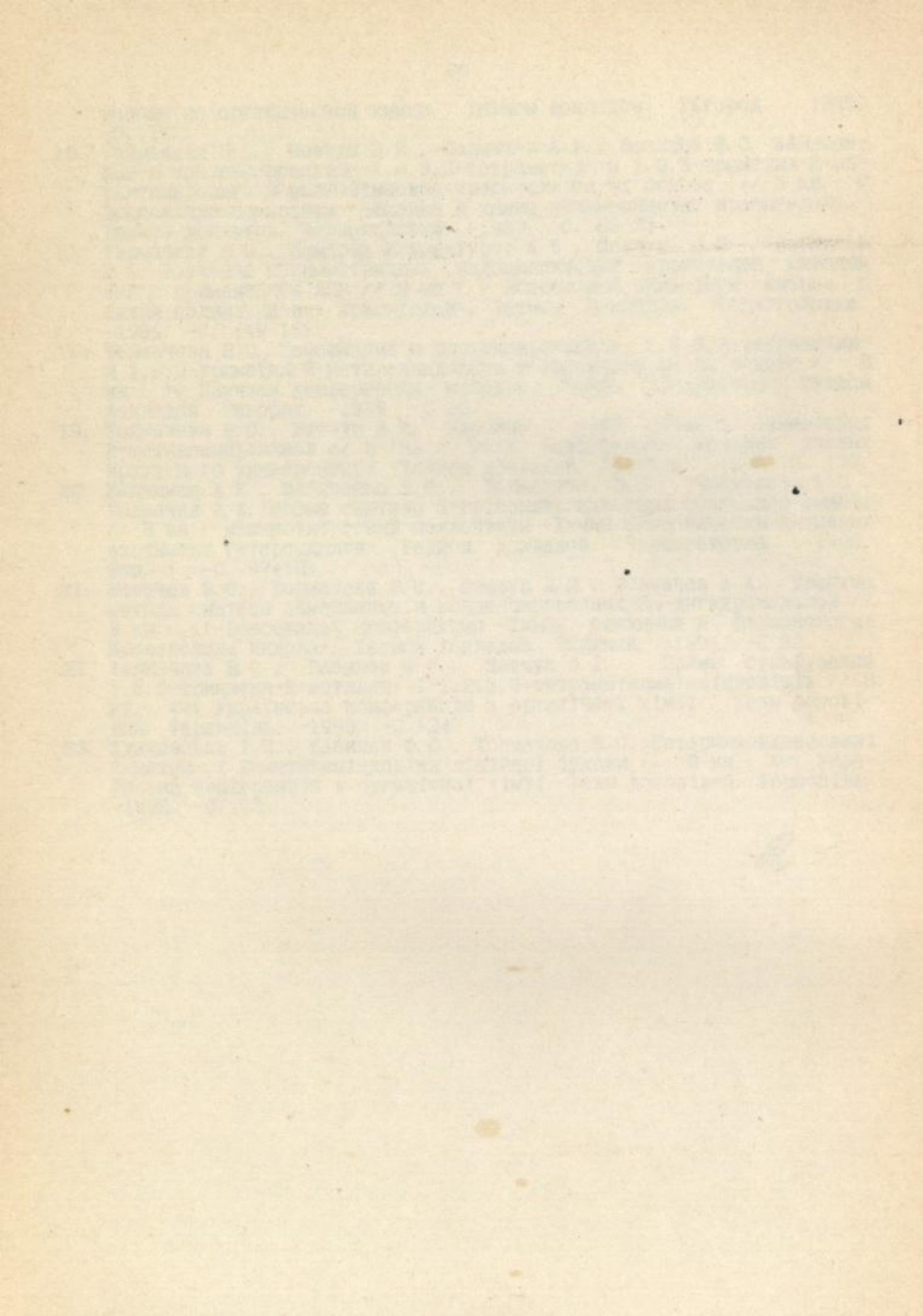
6. Виявлено, що на відміну від 5- і 6- амїно- та діалкіламінозамїщених їндоціанїнів, протонування гетарилзамїщених і гетарєноконденсованих їндоціанїнів призводить до поглиблення забарвлення.

7. На основї піролохінолінїв і піролопіридинїв одержано полієтиновї барвники, для яких можливе утворення до п'яти галохромних форм без розриву ланцюга спряження хромофору.

Основні результати роботи викладені в таких публікаціях:

1. 2,3,3-Триметил-3 π -пирролол3,2- ϵ -хіноліни і поліметинові красители из них / Ф. А. Михайленко, Л. И. Шевчук, В. С. Толмачева, Ф. С. Бабичев // Химия гетероцикл. соединений. -1982. ϵ 7. -С. 948-951.
2. Полиметиновые красители, производные 5- и 7-азаиндолинов / Л. И. Шевчук, В. С. Толмачева, Ф. С. Бабичев, Ф. А. Михайленко // Укр. хим. журн. -1985. -Т. 51. ϵ 4. -С. 435-438.
3. Галохромия $\pi\pi$ -красителей, производных 5- и 7-азаиндолинов / Л. И. Шевчук, В. С. Толмачева, Ф. С. Бабичев, Ф. А. Михайленко // Укр. хим. журн. -1985. -Т. 51. ϵ 5. -С. 525-528.
4. Замещенные 2-метил- и 2-метилениндолины / А. А. Толмачев, В. С. Толмачева // Химия гетероцикл. соединений. -1989. ϵ 11. -С. 1474-1477.
5. Замещенные 2-метил- и 2-метилениндолины. Сообщение 2. Нитро- и аминозамещенные 2-метил- и 2-метилениндолины. / А. А. Толмачев, В. С. Толмачева, Л. И. Шевчук, Э. С. Козлов, Ф. С. Бабичев // Химия гетероцикл. соединений. -1989. ϵ 7. -С. 919-923.
6. Прямое сульфирование 1,3,3-триметил-2-метилениндолина / А. А. Толмачев, В. С. Толмачева, Л. И. Шевчук, Э. С. Козлов, Ф. С. Бабичев // Химия гетероцикл. соединений. -1989. ϵ 11. -С. 1567.
7. Замещенные 2-метил- и 2-метилениндолины. Сообщение 3. Нитро- и amino-5,6-дизамещенные 2-метил- и 2-метилениндолины. / А. А. Толмачев, В. С. Толмачева, Л. И. Шевчук, А. В. Туров, Э. С. Козлов, Ф. С. Бабичев // Химия гетероцикл. соединений. -1990. ϵ 11. -С. 1495-1499.
8. 5-Гетарилзамещенные 2-метилениндолины и полиметиновые красители на их основе / А. А. Толмачев, Л. Н. Бабиченко, В. С. Толмачева, Т. С. Чмиленко, А. К. Шейнман // Химия гетероцикл. соединений. -1990. ϵ 8. -С. 1050-1054.
9. Замещенные 2-метил- и 2-метилениндолины. Сообщение 4. Гетарилконденсированные 2-метил- и 2-метилениндолины линейного строения / А. А. Толмачев, В. С. Толмачева, Л. И. Шевчук, Ф. С. Бабичев // Химия гетероцикл. соединений. -1992. ϵ 10. -С. 1331-1335.
10. Замещенные 2-метил- и 2-метилениндолины. Сообщение 5. Кумариновые красители на основе 1,2,3,3-тетраметилениндолина / В. С. Толмачева, А. В. Кропачев, А. Я. Ильченко, А. А. Толмачев, Л. И. Шевчук, Ф. С. Бабичев // Химия гетероцикл. соединений. -1992. ϵ 12. -С. 1614-1616.
11. Взаимодействие винильного и ароматического фрагментов в незамещенном и замещенных 2-метилениндолинах / Г. В. Ратовский, С. Л. Беляя, В. М. Бжезовский, Д. Д. Чувашев, А. А. Толмачев, В. С. Толмачева // Журн. общей химии. -1992. Т. 62. (124). Вып. 11. -С. 2593-2603.
12. Замещенные 2-метил- и 2-метилениндолины. Сообщение 6. Аддукты диалкилфосфитов с 1,3,3-триметил-2-метилениндолином - реагенты для синтеза 5-замещенных 2-метил- и 2-метилениндолинов / А. А. Толмачев, А. Ю. Митрохин, В. С. Толмачева, А. В. Харченко // Химия гетероцикл. соединений. -1993. ϵ 8. -С. 1049-1054.
13. Михайленко Ф. А., Шевчук Л. И., Толмачева В. С. Полиметиновые красители, производные 5- и 7-азаиндолинов / В кн.: XIV Украинская республиканская конференция по органической химии. Тезисы докладов. Одесса. -1982. -С. 189.
14. Михайленко Ф. А., Шевчук Л. И., Толмачева В. С. Полиметиновые красители, производные 5- и 7-азаиндолинов // В кн.: IV Всесоюзный симпозиум "Физика и химия полиметиновых красителей". Тезисы докладов. Звенигород. -1985. -С. 38.
15. Толмачев А. А., Толмачева В. С., Шевчук Л. И. 5-Замещенные 2-метил-2-метилениндолины // В кн.: XIV Украинская республиканская конфе-

- ренция по органической химии. Тезисы докладов. Ужгород. - 1986. -С. 142.
16. Толмачева В.С., Шевчук Л.И., Толмачев А.А., Бабичев Ф.С. Замещенные и конденсированные 1,2,3,3-тетраметил- и 1,3,3-триметил-2-метилениндолины и полиметиновые красители на их основе // В кн.: V Всесоюзный симпозиум "Физика и химия полиметиновых красителей". Тезисы докладов. Черноголовка. -1989. -С. 33-35.
 17. Толмачева В.С., Комаров И.В., Туров А.В., Шевчук Л.И., Корнилов М.Ю. Изучение несимметричных индоцианиновых красителей методом ЯМР с применением ЛСР // В кн.: V Всесоюзный симпозиум "Физика и химия полиметиновых красителей". Тезисы докладов. Черноголовка. -1989. -С. 149-151.
 18. Толмачева В.С. Замещенные и конденсированные 1,2,3,3-тетраметил- и 1,3,3-триметил-2-метилениндолины и красители на их основе // В кн.: IV Научная конференция молодых ученых Закарпаття. Тезисы докладов. Ужгород. -1989. -С. 25.
 19. Толмачева В.С., Шевчук Л.И. Удобные пути синтеза замещенных 2-метилениндолинов // В кн.: VIII Конференция молодых ученых Иркутского университета. Тезисы докладов. Иркутск. -1990. С. 177.
 20. Шейнкман А.К., Бабиченко Л.Н., Толмачева В.С., Чмиленко Т.С., Толмачев А.А. Новые синтезы 5-гетарилпроизводных оснований Фишера // В кн.: Межинститутский коллоквиум "Химия биологически активных азотистых гетероциклов". Тезисы докладов. Черноголовка. -1990. Вып. 1. -С. 97-101.
 21. Бабичев Ф.С., Толмачева В.С., Шевчук Л.И., Толмачев А.А. Простые методы синтеза замещенных и конденсированных 3 α -дигидроиндолов // В кн.: II Всесоюзная конференция "Химия, биохимия и фармакология производных индола". Тезисы докладов. Тбилиси. -1991. -С. 52.
 22. Толмачова В.С., Бабичев Ф.С., Шевчук Л.И. Пряме сульфування 1,3,3-триметил-2-метил- і 1,2,3,3-тетраметилметиліндолінів // В кн.: XVI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Тернопіль. -1992. -С.124.
 23. Купчевська І.П., Бабичев Ф.С., Толмачова В.С. Гетарилконденсовані 2-метил- і 2-метилениндолини лінійної будови // В кн.: XVI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Тернопіль. -1992. -С.123.



157680

AB 30.523