K. Tani, S. Otsuka, M. Kido, I. Miura // J. Amer. Chem. Soc.— 1979.— **101**.— P. 1005—1013
16. *Новая* каталитическая реакция двуокиси серы с бутадиеном / У. М. Джемилев, Р. В. Кунакова, Ю. Т. Стручков и др. // Докл. АН СССР.— 1980.— **250**, № 1.— С. 105—108.
17. *Lauritzen S. E., Romming C., Skateball L.* Chlorinations with carbon tetrachloride under conditions of phase transfer catalysis // Acta Chem. Scand.— 1981.— **B35**.— P. 263—268.
18. *Воронцова Л. Г.* 2,5-Ди-*трет*-бутилтиофен-1,1-диоксид // Журн. структурн. химии.— 1966.— № 7.— С. 240.

Отд-ние нефтехимии
Ин-та физико-орган. химии и углехимии АН УССР, Киев
Ин-т элементорган. соединений АН СССР, Москва
Ин-т физики АН УССР, Киев

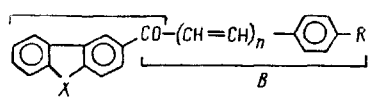
Поступила 03.01.86

УДК 547.572+541.651+531.196

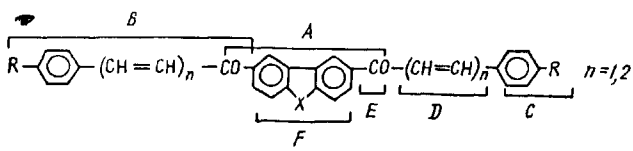
ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ДИКЕТОНОВ, ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗОТИОФЕНА И КАРБАЗОЛА

С. Н. Коваленко, В. М. Никитченко, А. А. Карасев

В работе [1] было показано, что электронные спектры поглощения (ЭСП) непредельных кетонов (монохалконов) дибензотиофена и карбазола общей формулы



имеют сложную природу, что обусловлено двумя системами полос A и B, противоположным образом реагирующих на введение заместителей R различной электронной природы и на изменение электронодонорности гетероатома X. Продолжая работы по выяснению природы полос ЭСП и изучению взаимодействия хромофоров в системах с фиксированной бифениленовой основой, мы исследовали спектральные характеристики непредельных дикетонов (дихалконов) общей формулы

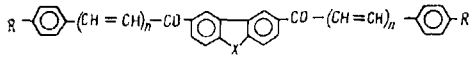


где X — S, NH, NCH_3; R — H, OCH_3, $N(CH_3)_2$, Cl, NO_2.

Спектры поглощения изученных соединений характеризуются наличием в области 240—500 нм двух-трех интенсивных полос. В той области спектра, где на основании данных ЭСП соответствующих монохалконов можно ожидать появление полос p_B-переходов [1], в ЭСП соответствующих дихалконов (см. таблицу) наблюдается лишь одна интенсивная полоса (ε = 30 000—50 000). Она практически не изменяет своего положения по сравнению с положением полос соответствующих монохалконов, однако ее интенсивность примерно в два раза выше.

Попытка провести графическое разделение с помощью дифференцирования предварительно сглаженных спектров [2] не привела к его ощутимому улучшению по сравнению с визуальным способом. Это свидетельствует о том, что большинство полос спектра удалены друг от друга на расстояние меньше предела разрешения, которое может дать вторая производная спектра (для гауссовского симметричного дублета

Спектральные характеристики ненасыщенных дикетонов



Соединение	X	R	λ, нм (ε·10⁻³) Диоксан	λ, нм (ε·10⁻³) Хлороформ	Соединение	X	R	λ, нм (ε·10⁻³) Диоксан	λ, нм (ε·10⁻³) Хлороформ
I	S	H	317 (46,8)	316 (31,2)	IX	NH	OCH_3	359 (41,7)	361 (37,3)
			268 (37,0)	267 (36,8)	X	NH	$N(CH_3)_2$	403 (50,7)	410 (40,8)
			235 (40,4)					275 (37,5)	
II	S	OCH_3	350 (41,8)	352 (30,8)	XI	NH	Cl	358 (32,7)	360 (30,8)
			333 (40,0)	266 (36,0)	XII	NH	NO_2	300 (50,3)	303 (49,4)
			265 (41,0)		XIII*	NH	H	347 (58,4)	351 (47,3)
III	S	$N(CH_3)_2$	413 (45,8)	429 (40,2)	XIV*	NH	OCH_3	366 (54,2)	370 (50,1)
			267 (50,8)	265 (38,1)	XV	NCH_3	H	367 (30,0)	368 (27,3)
IV	S	Cl	318 (40,2)	322 (31,6)				303 (44,8)	310 (40,7)
			267 (38,3)		XVI	NCH_3	OCH_3	366 (40,6)	369 (37,5)
V	S	NO_2	296 (38,7)	299 (34,8)				338 (47,0)	
VI*	S	H	347 (47,9)	351 (40,2)	XVII	NCH_3	$N(CH_3)_2$	403 (57,8)	410 (51,2)
			263 (50,2)	268 (48,3)	XVIII	NCH_3	Cl	366 (28,7)	369 (25,0)
VII*	S	OCH_3	368 (46,3)	368 (39,1)	XIX	NCH_3	O_2	301 (50,3)	303 (47,3)
			305 (23,8)	267 (40,5)	XX	NCH_3	H	350 (56,6)	355 (49,7)
VIII	NH	H	357 (30,1)	359 (27,3)	XXI*	NCH_3	OCH_3	367 (50,2)	371 (42,3)

* $n=2$; во всех остальных случаях $n=1$.

он составляет $\Delta\nu=0{,}628$ H, где H — полуширина кривой [3]; в данном случае из-за асимметрии индивидуальных полос наблюдается несоответствие расположения максимумов спектра и минимумов второй производной). Поэтому для спектров данных соединений пришлось ограничиться лишь качественным анализом ЭСП, а графическое разделение не проводили.

Исходя из представлений, изложенных ранее [1], можно полагать, что электронное взаимодействие в изученных системах в силу квазиизолирующего характера карбонильной группы распадается на две составляющие: взаимодействие между фрагментами А и В и взаимодействие между фрагментами В. Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что экспериментально обнаруживается только взаимодействие между фрагментами А и В, которое выражается в небольшом батохромном сдвиге всех переходов спектра по сравнению с переходами в несвязанных фрагментах. О взаимодействии между фрагментами В можно сказать лишь то, что оно имеет небольшую величину и осложняется взаимным возмущением *p*-состояний хромофоров и состояний мостиковой структуры.

Расчет по методу ППП с параметрами, принятыми в работе [4], позволяет произвести качественную оценку энергии такого взаимодействия. Для соединения I она составляет 1700 см$^{-1}$, для VIII и XV 2200 и 2400 см$^{-1}$ соответственно. Разумеется, это незначительные величины для того, чтобы в эксперименте можно было наблюдать расщепление полос, так как полуширина индивидуальных полос в халконах составляет приблизительно 5000 см$^{-1}$. Отметим также, что переходы, локализованные на фрагменте А, почти не изменяют своего положения, а переходы фрагмента В «раздвигаются», хотя и незначительно:

Следовательно, взаимодействие хромофоров в кросс-сопряженных системах, содержащих бифениленовую мостиковую структуру, выражено слабо.

1. *Коваленко С. Н., Никитченко В. М., Лаврушин В. Ф.* Природа электронных спектров поглощения непредельных кетонов, производных дибензотиофена и карбазола // Укр. хим. журн.— 1986.— 52, № 4.— С. 408—414.
2. *Коробков М. Е.* Обработка спектров дифференцированием с использованием ЭЦВМ // Журн. прикл. спектроскопии.— 1979.— 30, вып. 4.— С. 694—698.
3. *Гуляев Б. А., Литвин Ф. Ф., Веденеев Е. П.* Разложение сложных спектральных кривых биологических объектов на компоненты с использованием производной спектроскопии // Научн. докл. высш. шк. Биологические науки.— 1971.— Вып. 4.— С. 49—57.
4. *Belligsley F. P., Bloor J. E.* Theoretical studies on the electronic spectra of substituted aromatic molecules // Theoret. Chim. Acta.— 1968.— 11, N 1.— P. 325—343.

Харьков. ун-т

Поступила 07.06.85

УДК 547.857.4:8

РЕАКЦИИ 7-ЗАМЕЩЕННЫХ 8-БРОМ-3-МЕТИЛКСАНТИНА С НЕКОТОРЫМИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ И НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Н. И. Романенко, И. В. Федулова, Б. А. Прийменко, А. Ю. Червинский, Т. М. Пехтерева, Н. И. Гнатов

Продолжая начатые ранее исследования [1—3] по изучению реакционной способности 8-галоген-3-метилксантинов, мы поставили цель изучить возможность алкилирования 7-замещенных 8-бром-3-метилксантина по урациловому фрагменту молекулы, а также разработать способы синтеза 7,8-ди- и 1,7,8-тризамещенных 3-метилксантина — потенциальных биологически активных соединений.

В качестве исходных соединений были использованы 3-метил-7-этил-8-бромксантин (I) [2] и 3-метил-7-бензил-8-бромксантин (II) [1]. Установлено, что кипячение I или II с сильными нуклеофилами (первичные или вторичные амины, гидразингидрат, тиогликолевая кислота) в среде диметилформамида, *н*-пропанола или *н*-бутанола приводит к образованию соответствующих соединений 8-алкил-, циклоалкиламино- (III—VII), 8 гидразино- (VIII, IX) или 8-карбоксиметилтиопроизводных (X, XI) (см. схему). Реакция 3-метил-7-бензил-8-бромксантина (II) с глицидолом или этиловым эфиром акриловой кислоты реализуется лишь при нагревании реагентов в ДМФА в присутствии безводного K_2CO_3 или Na_2CO_3 и дает 1-(β,γ-диоксипропил)-7-бензил-8-бромксантин (XVIII) и этиловый эфир β-(3-метил-7-бензил-8-бромксантинил-1) пропионовой кислоты (XIX). В аналогичных условиях были получены 1-алкил-, оксиалкил-, алкенил-, этоксикарбонилзамещенные 3-метил-7-бензил-8-бромксантина (XII—XVII).

Учитывая высокую биологическую активность 8-аминоксантинов [4], мы осуществили реакции 3-метил-7-бензил-8-N-пиперидиноксантина (VI) с хлористым бензилом, этиловым эфиром иодуксусной кислоты, этиловым эфиром акриловой кислоты, в результате чего с хорошими выходами получены 1,7-дизамещенные 3-метил-8-N-пиперидиноксантина (XX—XXII). 1,7-Дибензил-3-метил-8-N-пиперидиноксантин (XX) был также синтезирован кипячением 1,7-дибензил-3-метил-8-бромксантина (XV) с избытком пиперидина в *н*-пропаноле. Проба смешения образцов XX, полученных разными способами, не дает депрессии температуры плавления. 1,7-Дизамещенные 8-бром-3-метилксантина (XV, XVI) при взаимодействии с морфолином или избытком пиперазина гексагидрата образуют соответствующие 8-N-морфолино- (XXIII) или N-пиперазинопроизводные (XXIV). Кипячение соединения XV с натриймалоновым эфиром в толуоле дает (1,7-дибензил-3-метилксантинил-8)малоновый эфир (XXV) — удобный продукт для синтеза различных функциональных производных.