Посвящается профессору Я. Страдыню в связи с его 70-летием. Желаем уважаемому юбиляру крепкого здоровья и много лет плодотворной работы на благо Латвийской науки и культуры

## Г. А. Карливан, Р. Э. Валтер

# СИНТЕЗ 2-(β-ГЕТАРИЛАМИНОЭТИЛ)-3,5,6-ТРИХЛОР-1,4-БЕНЗОХИНОНОВ

Из 2,5-дигидрокси-4,6,7-трихлор-2,3-дигидробензо[b]фурана и гетариламинов получены 2-гетариламино-5-гидрокси-4,6,7-трихлор-2,3-дигидробензо[b]фураны. Восстановительное раскрытие дигидробензофуранового цикла этих соединений привело к образованию 2-( $\beta$ -гетариламиноэтил)-3,5,6-трихлоргидрохинонов, окисленных до целевых продуктов — 2-( $\beta$ -гетариламиноэтил)-3,5,6-трихлор-1,4-бензохинонов — новых производных 1,4-бензохинона с внутримолекулярным переносом заряда.

**Ключевые слова**: 2-гетариламино-5-гидрокси-4,6,7-трихлор-2,3-дигидробензо[b]фураны, 2-( $\beta$ -гетариламиноэтил)-3,5,6-трихлор-1,4-бензохиноны, внутримолекулярный перенос заряда, восстановительное раскрытие цикла, окисление

Ранее нами был разработан метод синтеза 2-гетарилзамещенных трихлор-1,4-бензохинонов [1–3] на базе 2,5-дигидрокси-3,4,6,7-тетрахлор-2,3-дигидробензо[*b*]фурана, легко получаемого в две стадии из хлоранила [4]. Этот метод состоит из рециклизации указанного дигидробензофурана с различными бифункциональными соединениями и последующего окисления гидрохинонового фрагмента образующихся продуктов. Таким путем получены гетарилзамещенные трихлор-1,4-бензохиноны, содержащие цикл тиазола и тиазолина [5], селеназола [6], тиазолин-2-тиона [7, 8], 1,3,4-тиадиазина [9], пиразола [9] и 1,3-дитиол-2-она [10]. В молекулах этих соединений наблюдается внутримолекулярный перенос заряда, обусловленный наличием в них ковалентно связанных связью С–С электронодонорного гетероцикла и электроноакцепторного остатка бензохинона. Этот перенос реализуется благодаря прямому эффекту сопряжения между обоими фрагментами и отражается в электронных спектрах указанных гетарилзамещенных.

Настоящая работа посвящена синтезу 2-(β-гетариламиноэтил)-3,5,6-трихлор-1,4-бензохинонов, молекулы которых содержат несопряженные электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты, разъединенные группой –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH—. Результаты исследования такого типа соединений с внутримолекулярным переносом заряда обобщены в монографии [11]. В разделе, посвященном конформационно подвижным структурам с трехчленным соединяющим мостиком (4 σ-связи) рассмотрены соединения, содержащие фрагменты с относительно слабыми электроноакцепторными

(нитроарильные группы, производные 1,4-нафтохинона) и электронодонорными (арильные группы с электронодонорными заместителями) свойствами [11, с. 21].

Позже были синтезированы системы с очень сильными электронодонорами — остатками производных тетратиафульвалена, связанными с фрагментом 1,4-бензохинона либо конформационно подвижными, либо жесткими звеньями с несколькими σ-связями, однако, внутримолекулярный перенос заряда ни в одной из них методом УФ спектроскопии не был обнаружен [12]. Недавно описано [13] соединение **A**, в молекуле которого фрагмент тетратиафульвалена связан с фрагментом 1,4-бензохинона пространственно жестким циклическим мостиком.

$$\bigcup_{O}^{H} \bigcup_{H}^{S} \bigcup_{S}^{S} \bigcup_{SMe}^{SMe}$$

В его электронном спектре наблюдается полоса поглощения  $\sim$ 685 нм ( $\epsilon \sim$ 310), свидетельствующая о слабом внутримолекулярном переносе заряда. Методом РСА доказано, что, благодаря изгибанию молекулы и частичному перекрыванию орбиталей донорного и акцепторного фрагментов, перенос заряда осуществляется через пространство.

Восстановлением легкодоступного [14] 2-( $\beta$ -диэтиламиноэтенил)-3,5,6-трихлор-1,4-бензохинона (1) дитионитом натрия [15] или дихлоридом олова в концентрированной соляной кислоте [16] нами получен 2,5-дигидрокси-4,6,7-трихлор-2,3-дигидробензо[b]фуран (2).

CI CH=CHNEt<sub>2</sub>
HO
CI
CI
CI
CI
HO
Het-NH<sub>2</sub>
CI
HO
NHHet

CI
Sa-h

OH
CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-Het
OH

4a-c

Sa-c

$$CI$$
 $CI$ 
 $CI$ 

**3** а Het = 2-пиридил, **b** Het = 3-пиридил, **c** Het = 4-пиридил, **d** Het = 1,2,4-триазол-3-ил, **e** Het = тетразол-5-ил, **3f**, **4a**, **5a** Het = 2-пиримидил, **3g**, **4b**, **5b** Het = 2-тиазолил, **3h**, **4c**, **5c** Het = 6-хинолил

Таблица 1 Характеристики соединений 3a-h, 4a-c, 5a-c

Со-	Брутто-	<u>Найдено, %</u> Вычислено, %					Т. пл., °С	Выход,
не-	формула	С	Н	Cl	N	S	(с разл.)	%
3a	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46.85 47.09	2.82 2.74	32.43 32.08	8.34 8.45		187–188	78
3b	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	47.30 47.09	2.66 2.74	32.17 32.08	8.28 8.45		199–201	85
3c	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	47.38 47.09	2.87 2.74	32.37 32.08	8.67 8.45		237–239	41
3d	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	37.60 37.35	2.30 2.19	32.53 33.08	17.66 17.43		200–202	76
3e	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	33.77 33.51	1.96 1.88	32.69 32.98	<u>22.02</u> 21.71		221–222	76
3f	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	43.57 43.33	2.32 2.42	32.43 31.98	12.51 12.64		205–206	85
<b>3</b> g	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	39.24 39.13	2.18 2.09	31.27 31.51	8.54 8.30	9.70 9.50	200–202	92
3h	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	53.55 53.50	3.00 2.91	27.37 27.87	7.18 7.34		218–220	93
4a	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	43.04 43.07	3.02 3.01	31.14 31.79	12.14 12.56		208–210	61
<b>4b</b>	$C_{11}H_9Cl_3N_2O_2S$	38.39 38.90	2.70 2.67	32.07 31.32	7.84 8.25	<u>8.79</u> 9.44	168–170	88
4c	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	53.24 53.22	3.39 3.42	27.59 27.73	7.19 7.30		218–220	92
5a	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	43.25 43.33	2.39 2.42	31.94 31.98	12.18 12.64		240–242	82
5b	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	39.92 39.13	2.17 2.09	31.18 31.51	7.99 8.30	9.95 9.50	>250	70
5c	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<u>52.92</u> 53.50	2.91 2.91	27.45 27.87	7.08 7.34		227–228	71

Взаимодействие соединения **2** с 2-, 3- или 4-аминопиридинами, 3-амино-1,2,4-триазолом, 5-аминотетразолом, 2-аминопиримидином, 2-аминотиазолом и 6-аминохинолином приводит к образованию с хорошими выходами соответствующих 2-гетариламино-5-гидрокси-4,6,7-трихлор-2,3-дигидробензо[b]фуранов (**3a**—**h**) (табл. 1).

# ИК спектры и ЯМР <sup>1</sup>Н соединений 3-5

Соеди	ИК спектр, $\nu$ , $cm^{-1}$	Спектр ЯМР $^{1}$ Н*, $\delta$ , м. д. ( $J$ , $\Gamma$ ц)
3a	3388 (NH), 2670–2520 (III, OH), 1614, 1582, 1532	3.11 (1H, д. д, ${}^2J$ = 17, ${}^3J$ = 6, 3-H); 3.60 (1H, д. д, ${}^2J$ = 17, ${}^3J$ = 8, 3-H), 6.50–6.90 (3H, м, 2-H + 3-, 5-H <sub>Het</sub> ), 7.50 (1H, д. т, 4-H <sub>Het</sub> ), 7.91 (1H, д, ${}^3J$ = 10, NH), 8.05 (1H, д. т, 6-H <sub>Het</sub> ), 9.70 (1H, ш. с, OH)
3b	3315 (NH), 2480 (ш, OH), 1597, 1537	3.20 (1H, д. д, ${}^2J$ = 17, ${}^3J$ = 6, 3-H), 3.65 (1H, д. д, ${}^2J$ = 17, ${}^3J$ = 8, 3-H), 6.45 (1H, д. д. д, 2-H), 7.20 (2H, м, 4-, 5-H <sub>Het</sub> ), 7.50 (1H, д, ${}^3J$ = 10, NH), 7.95 (1H, т, 6-H <sub>Het</sub> ), 8.15 (1H, м, 2-H <sub>Het</sub> ), 9.70 (1H, ш. c, OH)
3c	3344 (NH), 2480 (ш, OH), 1616, 1588, 1528	3.13 (1H, д. д, ${}^2J$ = 17, ${}^3J$ = 6, 3-H), 3.60 (1H, д. д, ${}^2J$ = 17, ${}^3J$ = 8, 3-H), 6.45 (1H, д. д. д, 2-H), 6.73 (2H, д. д, 3-, 5-H <sub>Het</sub> ), 7.90 (1H, д, ${}^3J$ = 10, NH), 8.16 (2H, д. д, 2-, 6-H <sub>Het</sub> ), 9.50 (1H, ш. c, OH)
3d	3516 (NH), 3284 (NH), 3120–2750 (ш, OH),1590, 1558, 1516	3.13 (1H, $_{\rm H}$ , $_{\rm H}$ , $_{\rm J}$ , $_{\rm J}$ , $_{\rm J}$ = 17, $_{\rm J}$ = 6, 3-H), 3.56 (1H, $_{\rm H}$ , $_{\rm H}$ , $_{\rm J}$ , $_{\rm J}$ = 17, $_{\rm J}$ = 8, 3-H), 6.45 (1H, $_{\rm H}$ , 2-H), 7.70 (1H, $_{\rm H}$ , $_{\rm C}$ , NH), 8.15 (1H, $_{\rm C}$ , 5-H <sub>Het</sub> ), 9.60 (1H, $_{\rm H}$ , $_{\rm C}$ , OH), 13.00 (1H, $_{\rm H}$ , $_{\rm C}$ , NH <sub>Het</sub> )
3e	3412 (NH), 3264 (NH), 3076–2780 (ш, ОН), 1638, 1544	3.17 (1H, $ \mu$ . $ \mu$ , $ ^2J = 17$ , $ ^3J = 6$ , 3-H), 3.67 (1H, $ \mu$ . $ \mu$ , $ ^2J = 17$ , $ ^3J = 8$ , 3-H), 6.33 (1H, $ \mu$ , 2-H), 8.63 (1H, $ \mu$ , $ ^3J = 10$ , NH), 9.80 (1H, $ \mu$ . c, OH), 15.40 (1H, $ \mu$ . c, NH <sub>Het</sub> )
3f	3332 (NH), 3260, 2976 (ш, OH), 1590, 1522	3.24 (1H, д. д, ${}^2J$ = 17, ${}^3J$ = 6, 3-H), 3.58 (1H, д. д, ${}^2J$ = 17, ${}^3J$ = 8, 3-H), 6.78 (2H, м, 2-H + 5-H <sub>Het</sub> ), 8.38 (2H, д, 4-, 6-H <sub>Het</sub> ), 8.47 (1H, д, ${}^3J$ = 10, NH), 9.70 (1H, ш. c, OH)
3g	3384, 3248 (NH), 2470 (ш, OH), 1557, 1515	3.11 (1H, $ $
3h	3300 (NH), 3087–2967 (СН хинолина), 2450 (ш, ОН), 1632,1588, 1554, 1502	3.22 (1H, д. д, ${}^2J$ = 17, ${}^3J$ = 6, 3-H), 3.71 (1H, д. д, ${}^2J$ = 17, ${}^3J$ = 8, 3-H), 6.53 (1H, д. д. д. 2-H), 7.20–8.60 (6H, м, H <sub>Het</sub> ), 7.69 (1H, д, ${}^3J$ = 10, NH), 9.80 (1H, ш. c, OH)
4a	3423 (NH), 3175 (ш, OH), 1594, 1528	$3.00$ (2H, т, ${}^3J$ = 6, CH <sub>2</sub> ), $3.33$ (2H, т, ${}^3J$ = 6, CH <sub>2</sub> ), $6.53$ (1H, т, 5-H <sub>Het</sub> ), $7.20$ (1H, уш. т, NH), $8.24$ (2H, д, 4-, 6-H <sub>Het</sub> )
4b	3240, 3140 (NH, OH), 1612, 1566, 1510	3.04 (2H, т, ${}^{3}J$ = 4, CH <sub>2</sub> ), 3.29 (2H, т, ${}^{3}J$ = 4, CH <sub>2</sub> ), 6.60 (1H, д, ${}^{3}J$ = 4, 4-H <sub>Het</sub> ), 7.00 (1H, д, ${}^{3}J$ = 4, 5-H <sub>Het</sub> ), 7.80 (1H, уш. т, NH), 9.90 (2H, ш. с, OH)
4c	3383 (NH), 2960–2860 (СН хинолина), 2580 (ш, ОН), 1624, 1548	$3.12$ (2H, т, ${}^3J$ = 4, CH <sub>2</sub> ), $3.25$ (2H, т, ${}^3J$ = 4, CH <sub>2</sub> ), $6.42$ (1H, уш. т, NH), $6.80 - 8.50$ (6H, м, $H_{\rm Het}$ ), $9.50$ (1H, ш. c, OH), $9.70$ (1H, ш. c, OH)
5a	3235 (NH), 3140–2930, 1660 (С=О хинона), 1573 (С=С хинона), 1537	3.06 (2H, $\tau$ , ${}^3J$ = 6, CH <sub>2</sub> ), 3.63 (2H, $\tau$ , ${}^3J$ = 6, CH <sub>2</sub> ), 5.42 (1H, yiii. $\tau$ , NH), 6.49 (1H, $\tau$ , 5-H <sub>Het</sub> ), 8.18 (2H, $\pi$ , 4-, 6-H <sub>Het</sub> )
5b	3207 (NH), 3115, 3067, 2947, 2916, 1682 и 1670 (C=O), 1596, 1572 (C=C хинона)	3.50 (4H, два перекрывающихся триплета, $^3J$ = 6, 2CH <sub>2</sub> ), 6.56 (1H, д, $^3J$ = 4, 4-H <sub>Het</sub> ), 6.87 (1H, д, $^3J$ = 4, 5-H <sub>Het</sub> ), 7.60 (1H, уш. т, NH)
5c	3275 (NH), 3100–3020, 1660 (C=O), 1620, 1560 (C=С хинона)	3.17 (2H, $_{\rm T}$ , $_{\rm J}^3J$ = 6, CH <sub>2</sub> ), 4.20 (2H, $_{\rm T}$ , $_{\rm J}^3J$ = 6, CH <sub>2</sub> ), 7.50–9.00 (6H, H <sub>Het</sub> ), 9.70 (1H, yui. $_{\rm T}$ , NH)

<sup>\*</sup> Спектр ЯМР  $^{1}$ Н соединения **5a** снят в растворе CDCl $_{3}$ , остальных соединений в ДМСО- $_{6}$ .

В спектрах ЯМР  $^{1}$ Н соединений **2** (см. экспериментальную часть) и **3а-h** (табл. 2) сигналы протонов метиленовой группы в положении 3 гетероцикла имеют вид двух дублетов дублетов, что связано с их химической неэквивалентностью и различным ССВ каждого из них с протоном у хирального атома углерода в положении 2. Последний имеет форму мультиплета (8 линий, плохо разрешенный дублет дублетов), обусловленную его взаимодействием с неэквивалентными протонами группы  $CH_2$ , а также с протоном группы NH.

При обработке соединений **3f—h** боргидридом натрия в водном растворе ДМФА происходит восстановительное раскрытие их дигидробензофуранового цикла и образуются соответствующие 2-( $\beta$ -гетариламиноэтил)-3,5,6-трихлоргидрохиноны **4a—c**. Строение последних подтверждается наличием в спектрах ЯМР  $^{1}$ Н (табл. 2) двух триплетов протонов метиленовых групп, уширенных сигналов протонов групп ОН и NH, а также сигналов протонов соответствующего гетероцикла.

Окисление гидрохинонов  $4\mathbf{a}-\mathbf{c}$  1,4-бензохиноном приводит к целевым продуктам — 2-( $\beta$ -гетариламиноэтил)-3,5,6-трихлор-1,4-бензохинонам ( $5\mathbf{a}-\mathbf{c}$ ). Окисление  $4 \to 5$  осуществляют в растворе ДМСО—этанол в присутствии эквимолярного количества соляной кислоты для защиты группы NH путем ее протонирования.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н соединений **5а**–**c** (табл. 2) содержат два триплета метиленовых групп, сигналы протонов соответствующего гетероцикла, уширенный сигнал группы NH; сигналы протонов групп ОН отсутствуют. В ИК спектрах соединений **5а**–**c** (табл. 2) наблюдаются полосы C=O и C=C хинона, группы NH и полосы валентных колебаний связи C–H.

Кристаллы соединений **5а-с** окрашены в более глубокий цвет (**5а** – красный, **5b** – темно-фиолетовый, **5c** – синий), чем следовало ожидать согласно строению молекулы. Наличие в УФ спектрах соединений **5а-с** (см. экспериментальную часть) малоинтенсивной полосы поглощения в интервале 438–539 нм указывает на слабый перенос заряда. УФ спектры были сняты для растворов различных концентраций, при этом наблюдалось изменение оптической плотности этой полосы согласно закону Ламберта–Бера, что позволяет отнести ее к внутримолекулярному переносу заряда.

Отсутствие прямого сопряжения  $\pi$ -электронных систем донора и акцептора в молекулах соединений  $\mathbf{5a}$ — $\mathbf{c}$  позволяет предположить, что внутримолекулярный перенос заряда осуществляется в результате перекрывания их орбиталей через пространство.

Таким образом, в настоящей статье нами предложен новый способ синтеза производных 1,4-бензохинона с внутримолекулярным переносом заряда, в молекулах которых остаток гетероцикла связан с фрагментом бензохинона мостиком  $-CH_2CH_2NH_-$ , его ограничивает только доступность соответствующего аминогетероцикла.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на приборе Specord M-80 для суспензий в нуйоле (область  $1900-1500~{\rm cm}^{-1}$ , призма NaCl) или гексахлорбутадиене (область  $3800-2000~{\rm cm}^{-1}$ , призма LiF). Электронные спектры снимали на приборе Specord M-40 для растворов в этаноле, хлороформе или диоксане (концентрация  $2.5 \times 10^{-5}~{\rm моль/л}$ ). Спектры ЯМР  $^1$ Н получали на приборе Mercury BB 200 (200 МГц), внутренний стандарт ТМС. Индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на пластинках с закрепленным слоем силикагеля Silufol UV-254, элюент ацетон—гексан, визуализация УФ светом и парами иода.

**2,5-Дигидрокси-4,6,7-трихлор-2,3-дигидробензо**[*b*]фуран (2). К раствору 2 г (6.5 ммоль) бензохинона **1** [14] в 25 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании (магнитная мешалка) и температуре 20 °C в течение 10 мин добавляют по каплям раствор 3 г дихлорида олова в 15 мл концентрированной соляной кислоты. Первоначально синий раствор обесцвечивается. Реакционную смесь перемешивают при 20 °C в течение 3 ч, затем прибавляют 100 мл воды и экстрагируют эфиром 2 × 50 мл. Экстракт промывают водой  $5 \times 50$  мл, сушат безводным хлоридом кальция и упаривают в вакууме (роторный испаритель, температура бани ~40 °C), остаток растворяют в 50 мл толуола. Выпавший после выдерживания раствора при 0 °C в течение 20 ч осадок отделяют, промывают бензолом, затем гексаном и высушивают. Получают 1.2 г (72%) бесцветных кристаллов с т. пл. 169–170 °C. После повторной кристаллизации из бензола получают 1 г (60%) соединения **2**, т. пл. 172–173 °C (т. пл. 166–167 °C [15], 168–170 °C [16]). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3520 (2-OH), 3360 (ш. п, 5-OH), 1608, 1578. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (J,  $\Gamma$ ц): 2.82 (1H, д. д.,  $^2J$  = 17,  $^3J$  = 3, 3-H), 3.40 (1H, д. д.,  $^2J$  = 17,  $^3J$  = 6, 3-H), 6.06 (1H, д. д. д,  $^3J_{C-C}$  = 6,  $^3J_{C-C}$  = 3,  $^3J_{C-C}$  = 6, 2-H), 7.60 (1H, д.,  $^3J$  = 6, 2-OH), 9.70 (1H, ш. с, 5-OH).

**2-Гетариламино-5-гидрокси-4,6,7-трихлор-2,3-дигидробензо**[*b*]фураны (3a-h) (общая методика). Растворяют 1 г (4 ммоль) соединения **2** в 20 мл этанола, добавляют 4 ммоль соответствующего гетариламина, реакционную смесь кипятят с обратным холодильником 2 ч, затем охлаждают и выдерживают при 0 (соединения **3a-d**) или 20 °C (соединения **3f-h**) в течение 20 ч. Выпавший осадок отделяют, промывают этанолом и высушивают. При выделении соединения **3e** реакционную смесь упаривают в вакууме досуха, остаток обрабатывают 10 мл горячего ацетонитрила, не растворившийся продукт **3e** отфильтровывают и высушивают.

**2-**(β-**Гетариламиноэтил)-3,5,6-трихлоргидрохиноны (4а–с)** (общая методика). К раствору  $0.4\ \Gamma$  ( $10\ \text{ммоль}$ ) боргидрида натрия в  $10\ \text{мл}$  воды при перемешивании и температуре  $20\ ^{\circ}\text{C}$  в течение  $5\ \text{мин}$  добавляют по каплям раствор  $1\ \text{ммоль}$  соответствующего соединения **3f–h** в  $10\ \text{мл}$  ДМФА. Реакционную смесь перемешивают при  $20\ ^{\circ}\text{C}$  в течение  $3\ \text{ч}$ , затем осторожно по каплям добавляют  $1\ \text{мл}$  муравьиной кислоты и далее  $50\ \text{мл}$  воды. Выпавший осадок продукта  $4\mathbf{a}$ — $\mathbf{c}$  отделяют, промывают водой и высушивают. УФ спектр (в этаноле,  $c=2.5\times 10^{-5}\ \text{моль/л}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $10\ \text{g}$   $\epsilon$ ):  $4\mathbf{a}-235\ (4.46)$ ,  $304\ (4.06)$ ;  $4\mathbf{b}-263\ (3.83)$ ,  $305\ (3.60)$ ;  $4\mathbf{c}-255\ (4.67)$ ,  $296\ (4.14)$ ,  $371\ (3.76)$ .

2-(β-Гетариламиноэтил)-3,5,6-трихлор-1,4-бензохиноны (5а-с) (общая методика). К раствору 1 ммоль соответствующего соединения 4а-с в 8 мл ДМСО добавляют 0.12 мл (1.5 ммоль) концентрированной соляной кислоты и затем при перемешивании и температуре 20 °С в течение 5 мин добавляют по каплям раствор 0.16 г (1.5 ммоль) 1,4-бензохинона в 8 мл этанола. Реакционную смесь перемешивают 2 ч при 20 °С, затем разбавляют 50 мл воды. Выпавший кристаллический осадок соединений 5а,с отделяют, промывают водой и высушивают.

Соединение 5b. После разбавления водой реакционную смесь экстрагируют 50 мл бензола, экстракт сушат над безводным  $MgSO_4$  и упаривают в вакууме до объема  $\sim \! 10$  мл. К горячему концентрату прибавляют  $\sim \! \! 30$  мл горячего петролейного эфира и смесь выдерживают при 0 °C в течение 20 ч. Выпавший осадок продукта 5b отделяют и промывают петролейным эфиром.

УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): **5a** (в хлороформе,  $c = 2.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) - 287 (4.54), 334 (3.04), 438 (2.82); **5b** (в хлороформе,  $c = 2.5 \times 10^{-5}$  моль/л) - 286 (4.26), 359 (2.73), 514 (2.60); **5c** (в диоксане,  $c = 2.5 \times 10^{-5}$  моль/л) - 282 (4.29), 357 (3.62), 539 (2.73).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Г. А. Карливан, Р. Э. Валтер, М. Ф. Утинан, ХГС, 849 (1985).
- 2. Р. Э. Валтер, Г. А. Карливан, М. Ф. Утинан, Ю. В. Гулбис, *Сиб. хим. журн.*, вып. 4, 39 (1992).
- 3. R. Valters, G. Karlivans, J. Gulbis, M. Utinans, A. Bace, *Phosph., Sulfur and Silicon*, 95 & 96, 457 (1994).
- Р. Э. Валтер, Э. Э. Лиепиньш, Г. А. Карливан, В. Р. Зиньковска, М. Ф. Утинан, ЖОрХ, 21, 436 (1985).
- 5. М. Ф. Утинан, Р. Э. Валтер, Г. А. Карливан, Э. Э. Лиепиньш, А. С. Эджиня, *XГС*, 692 (1988).
- 6. М. Ф. Утинан, Р. Э. Валтер, Г. А. Карливан, *XTC*, 1430 (1989).
- 7. Ю. В. Гулбис, Р. Э. Валтер, Г. А. Карливан, М. Ф. Утинан, *XГС*, 111 (1994).
- 8. Ю. В. Гулбис, Р. Э. Валтер, *XГС*, 1556 (2001).
- 9. G. Karlivāns, J. Gulbis, R. Valters, A. Bāce, R. Kampare, *Latv. ķīm. žurn.*, 99 (1994).
- 10. Г. А. Карливан, Р. Э. Валтер, Ю. В. Гулбис, ХГС, 1055 (1998).
- 11. Я. Ф. Фрейманис, Органические соединения с внутримолекулярным переносом заряда, Зинатне, Рига, 1985.
- 12. M. R. Bryce, Adv. Mater., 11, 11 (1999).
- 13. E. Tsiperman, T. Regev, J. Y. Becker, J. Bernstein, A. Ellern, V. Khodorkovsky, A. Shames, L. Shapiro, *Chem. Commun.*, 1125 (1999).
- 14. D. Buckley, H. B. Henbest, P. Slade, J. Chem. Soc., 4891 (1957).
- 15. D. Buckley, S. Dunstan, H. B. Henbest, J. Chem. Soc., 4880 (1957).
- 16. Е. П. Фокин, Е. П. Прудченко, ЖОрХ, 6, 1251 (1970).

Рижский технический университет Рига LV-1048, Латвия e-mail: rvalters@latnet.lv Поступило в редакцию 29.01.2002