

УДК 547.567.5

**А. П. АВДЕЕНКО, С. А. КОНОВАЛОВА, О. Н. МИХАЙЛИЧЕНКО**

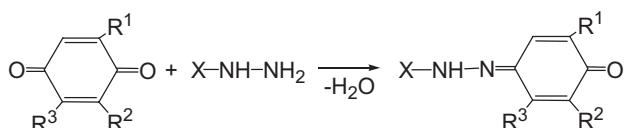
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-МЕТИЛ(ТРИФТОРМЕТИЛ, АРИЛ)СУЛЬФОНИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ С АРИЛ(АЛКИЛ, АРОИЛ)ГИДРАЗИНАМИ

**Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск**

Взаимодействие N-метил(трифторметил, арил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с ацилгидразинами приводит к образованию ароилгидразонов 1,4-бензохинонов, с арил(алкил)гидразинами к восстановлению исходных хинонмоноиминов.

Взаимодействие хиноидных соединений с различными замещенными гидразинами привлекает внимание ученых уже долгое время. Это связано с тем, что среди продуктов этих реакций выявлены биологически активные соединения, обладающие антимикробной активностью [1]. Производные гидразина применяются как лекарственные препараты, инсектициды, фунгициды, пестициды, регуляторы роста растений, красители, антиоксиданты [2]. Продукты реакций N-арилсульфонил-1,4-нафтохинониминов с ароилгидразинами предложены в качестве кислотно-основных индикаторов [3].

При взаимодействии различных производных 1,4-бензохинонов с замещенными гидразинами во всех случаях образуются соответствующие гидразоны 1,4-бензохинонов [4–6].



$\text{X}=\text{Ar}$ ,  $\text{ArCO}$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3=\text{H}, \text{Me}, \text{i-Pr}, \text{t-Bu}, \text{Br}$ .

Полученные ацилгидразоны могут существовать в виде трех тautомерных форм — хинонимидольной, азо- и хинонгидразонной формах [6].

Для незамещенных и бромзамещенных в хиноидном ядре ароилгидразонов 1,4-бензохинонов в растворах наблюдается существенное содержание азо-формы, введение одной электронодонорной группы резко сдвигает равновесие в сторону хиноидной структуры. При наличии двух алкильных заместителей в ядре азо-форма в равновесии практически отсутствует, что может быть связано со снижением окислительно-восстановительного потенциала этих соединений, а также с полярностью растворителя [6].

При взаимодействии незамещенных и

2,6-дихлорзамещенных в хиноидном ядре N-фенилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с арил(ароил)гидразинами во всех случаях происходит восстановление хинониминов до соответствующих N-замещенных аминофенолов [7]. При взаимодействии 2,6-диизопропил-N-арилсульфонил-1,4-бензохинониминов с ацилгидразинами получены ацилгидразоны 1,4-бензохинонов [8, 9], что объясняется экранированием карбонильной группы объемными изопропильными заместителями и более низким окислительно-восстановительным потенциалом данного 1,4-бензохинонмоноимина по сравнению с незамещенным в ядре хинонимином [8–10].

Для 1,4-нафтохинониминов, имеющих более низкий ОВП, чем 1,4-бензохинонмоноимины, в реакции с ароилгидразинами кроме ароилгидразонов 1,4-нафтохинонов образуются также N-арилсульфонил-2-ароилгидразино-1,4-нафтохинонимины [11].

В работе [7] был сделан вывод, что направление реакции N-арилсульфонил-1,4-хинониминов с гидразинами зависит от ОВП хинониминов и основности замещенного гидразина. Повышение ОВП хинонимина и увеличение основности гидразина способствуют протеканию окислительно-восстановительного процесса [7].

Согласно данным работы [8] направление реакций хинониминов с замещенными гидразинами определяется соотношением величин ОВП исходных и конечных продуктов — реакция протекает в направлении образования соединений, обладающих более низким значением ОВП.

Следует отметить, что в работах [7, 9] реакции хинониминов с гидразинами проводились при различных температурных режимах, что могло сказать на направлении реакции, — ароилгидразоны 1,4-бензохинонов получены при комнатной температуре, а N-замещенные 4-аминофенолы —

при кипячении в этаноле. Реакции N-арилсульfonyl-1,4-бензохинонмоноиминов с алкильными заместителями в ядре, кроме 2,6-дизопропил-N-фенилсульfonyl-1,4-бензохинонмоноиминов, с замещенными гидразинами не исследовались.

В настоящей работе исследовано взаимодействие N-метил(трифторметил)сульfonyl-1,4-бензохинонмоноиминов, а также различных алкилзамещенных в ядре N-арилсульfonyl-1,4-бензохинонмоноиминов с арил-, алкил- и ароилгидразинами.

В результате реакций N-арил(метил, трифторметил)сульfonyl-1,4-бензохинонмоноиминов (Ia–ρ) с фенил-, 2,4-динитрофенил- и этилгидразинами (IIa–v) в этаноле, ацетонитриле и уксусной кислоте как при кипячении, так и при комнатной температуре, получены соответствующие N-арил(метил, трифторметил)сульfonyl-4-аминофенолы (IIIa–ρ) (схема 1).

При взаимодействии незамещенных в ядре N-метил(трифторметил)сульfonyl-1,4-бензохинонмоноиминов (Ib, v) с ароилгидразинами (IVa–v) в этаноле или хлороформе при комнатной температуре также происходит их восстановление до соответствующих аминофенолов (IIIb, v), как и в случае незамещенного в ядре N-фенилсульfonyl-1,4-бензохинонмоноимина (Ia) [7] (схема 2).

N-Арил(метил, трифторметил)сульfonyl-1,4-бензохинонмоноимины с алкильными заместителями в ядре (Ig–t) реагируют с ароилгидразинами (IVa–v) в этаноле, хлороформе или ацетонитриле с образованием соответствующих алкилзамещен-

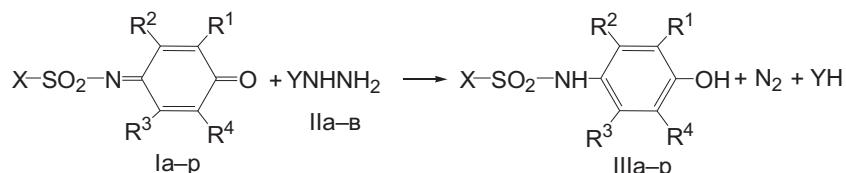
ных в ядре ароилгидразонов 1,4-бензохинонов (Va–m).

Наряду с соединениями (Va–m) были выделены также арилсульфамиды (VIa–v), при этом смесь соединений (Vb) и (VIb) разделить не удалось.

Ароилгидразон 3,5-диметил-1,4-хиона (Ve) представляет собой соединение, имеющее заместители в обоих орто-положениях к иминному атому углерода. Более ранние попытки получить подобные вещества при взаимодействии алкилзамещенных хинонов с ароилгидразинами не увенчались успехом, что связано со стерическими препятствиями, создаваемыми алкильными группами. Получение ароилгидразонов через хинонимины позволяет ввести остаток ароилгидразина в положение 4 хиноидного ядра.

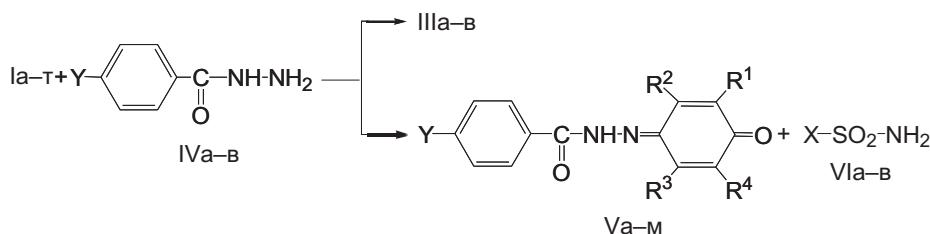
Строение полученных соединений (Va–m) доказано на основании данных спектров ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

Следует отметить, что полученные соединения (Va–m) обладают различной растворимостью. Введение двух метильных групп в хиноидное ядро [соединения (Vb–z)] увеличивает их растворимость в аprotонных растворителях, таких как: хлороформ, хлористый метилен и ацетон, по сравнению с соединениями, имеющими одну метильную группу в ядре (Va, b). При введении изопропильных или трет-бутильных групп в положения 2 и 6 хиноидного ядра [соединения (Vi–m)] растворимость увеличивается еще больше. Кроме того, акцепторные заместители в пара-положении аро-



I, III, X=Ph (a, g, d, ж), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (e, к, н, ρ), Me (б, з, λ, о), CF<sub>3</sub> (в, и, м, п); R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H (a–v), R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>1</sup>=Me (г), R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>2</sup>=Me (д), R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Me (е), R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=Me (ж–и), R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=Me (к–м), R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Me (н–п), R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=i-Pr (ρ); II, Y=Et (а), Ph (б), 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (в).

Схема 1



I, X=Ph (c), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (т); R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=t-Bu (с), R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>3</sup>=Me, R<sup>1</sup>=i-Pr, (т); IV, Y=H (а), Cl (б), NO<sub>2</sub> (в); V, Y=H (в, з), Cl (д, к), NO<sub>2</sub> (а, б, г, е, ж, и, л, м); R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>1</sup>=Me (а), R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>2</sup>=Me (б), R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Me (в), R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=Me (г, д), R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Me (е), R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=Me (ж, з), R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=i-Pr (и, к), R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=t-Bu (л), R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>3</sup>=Me, R<sup>1</sup>=i-Pr (м); VI, X=Ph (а), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б), Me (в), CF<sub>3</sub> (г).

Схема 2

## Взаимодействие N-метил(трифторметил, арил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов

матического ядра также понижают растворимость в аprotонных растворителях. Мы предполагаем, что это связано с азо-гидразонной тautомерией в растворах данных соединений [6].

С целью подтверждения данного предположения нами проведены квантово-химические расчеты. Методом DFT (B3LYP) с использованием базисного набора 6-31+G(d) были выполнены оптимизации по всем геометрическим параметрам хинонгидразонных и азоформ ароилгидразонов 1,4-бензохинонов без заместителей и с алкильными заместителями в хиноидном ядре ( $V_{ж,z,n,o}$ ) (табл. 1).

Согласно полученным данным для всех соединений ( $V_{ж,z,n,o}$ ) с энергетической точки зрения более выгодными являются хинонгидразонные формы. При введении двух метильных или изопропильных групп в хиноидное ядро [соединения ( $V_{ж,z,o}$ )] наблюдается увеличение разности энергий данных форм, при этом хинонгидразонная форма становится еще более энергетически выгодной. Полученные результаты квантово-химических расчетов находятся в соответствии с данными процентного содержания форм (А) и (Б) для соединений ( $V_{n,o}$ ), полученными в работе [6]. Согласно этим данным процентное содержание хинонгидразонной формы для соединения ( $V_n$ ) составляет  $87,5 \pm 2,5\%$ , а для соединения ( $V_o$ ) —  $98,1 \pm 0,2\%$ .

Следует также отметить, что введение акцепторного заместителя в пара-положение ароматического кольца оказывается на разности данных энергий значительно меньше, чем введение различных заместителей в хиноидное ядро.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений ( $V_{a-m}$ ) подтверждают полученные результаты. В спектрах соединений ( $V_a$ , б) в области  $\delta$  11,03–12,31 м.д. имеются два сигнала гидроксильного и амидного протонов, в спектрах соединений ( $V_{b-m}$ ) присутствует лишь один сигнал. Протоны хиноидного ядра соединений ( $V_{a-m}$ ) проявляются в области  $\delta$  6,39–8,07 м.д. В ИК спектрах соединений ( $V_{a-m}$ ) полоса поглощения, характерная для аминогруппы, проявляется в области  $3367–3435\text{ см}^{-1}$ . Для соединения ( $V_b$ ) в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  присутствуют следующие сигналы: 21,75 (2Me в  $i\text{-Pr}^2$ ),

21,96 (2Me в  $i\text{-Pr}^6$ ), 26,79 (CH в  $i\text{-Pr}^2$ ), 27,50 (CH в  $i\text{-Pr}^6$ ), 115,61 ( $C^{3,5}$ ), 123,18 ( $C^{2,6}$ ), 132,38 ( $C^{3,5}$ ), 138,12 ( $C^1$ ), 148,97 ( $C^4$ ), 149,71 ( $C=N$ ), 152,18 ( $C^{2,6}$ ), 183,15 ( $NH-C=O$ ), 185,66 ( $C=O$ ).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что различная растворимость ароилгидразонов 1,4-бензохинонов ( $V_{a-m}$ ) в аprotонных растворителях возрастает с увеличением процентного содержания хинонгидразонной формы.

Данное исследование является дополнительным подтверждением того, что направление реакций N-арил(метил, трифторметил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с арил(алкил)- и ароилгидразинами зависит от ОВП хинониминов и основности замещенных гидразинов. При этом растворитель и температурный режим не оказывают существенного влияния на продукты реакции. При взаимодействии с ароилгидразинами алкилзамещенных в ядре хинониминов во всех случаях получены соответствующие ароилгидразоны хинонов, что ранее наблюдалось только для 2,6-диизопропил-N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов. Впервые получен ранее в литературе не описанный ароилгидразон 3,5-диметил-1,4-бензохинона, имеющий два заместителя в орто-положениях к атому азота.

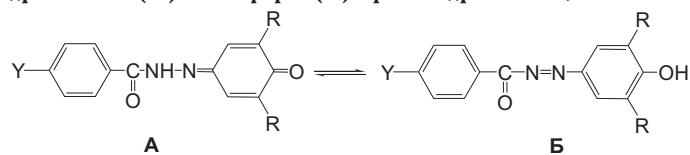
### Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений снимали на спектрометре Vertex-70 в таблетках KBr для соединений ( $V_{a-z}$ ) и в растворе  $\text{CHCl}_3$  для соединений ( $V_{i-m}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  для соединения ( $V_i$ ) записан на приборе Varian VXR-300 с рабочей частотой 75,4 МГц в  $\text{CDCl}_3$ . Анализ чистоты соединений проводили методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. В качестве растворителей использовали хлороформ, ацетон, ТГФ, элюенты — спирт—хлороформ, 1:10, бензол—гексан, 10:1, гексан—этилацетат, 1:2, проявление УФ-светом.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием пакета Firefly QC [12], который частично основан на исходном коде пакета GAMESS (US) [13]. Поиск переходных состояний осуществлялся с использованием стандартной процедуры оптимизации структуры.

Таблица 1

**Энергии хинонгидразонных (А) и азоформ (Б) ароилгидразонов 1,4-бензохинонов ( $V_{ж,z,n,o}$ )**



Номер	Y	R	E, а.е.		ΔE=E(Б) – E(А) а.е.	кДж/моль
			Хинонгидразонная форма (А)	Азоформа (Б)		
$V_n$	H	H	-761,341322	-761,337894	0,003428	9,00
$V_{ж}$	4-NO <sub>2</sub>	Me	-1044,492978	-1044,484833	0,008145	21,39
$V_z$	H	Me	-839,984944	-839,976010	0,008934	23,46
$V_o$	H	<i>i</i> -Pr	-997,239054	-997,228628	0,010426	27,38

Таблица 2

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений (Va, в-м)

Номер соединения	Выход, %	T <sub>пл</sub> , °C	Найдено, % N	Брутто-формула	Вычислено, % N
V <sub>a</sub>	51	245–247	14,65; 14,68	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14,73
V <sub>b</sub>	64	203–204	11,00; 11,05	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,02
V <sub>г</sub>	78	259–260	13,90; 13,98	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14,04
V <sub>д</sub>	75	258–260	9,60; 9,69	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,70
V <sub>e</sub>	52	268–270	13,99; 14,00	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14,04
V <sub>ж</sub>	81	267–268	14,00; 14,09	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14,04
V <sub>з</sub>	85	219–220	10,90; 10,99	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,02
V <sub>и</sub>	89	199–200 (203–204 [9])	11,70; 11,80	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11,82
V <sub>к</sub>	95	174–177	8,00; 8,15	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,12
V <sub>л</sub>	96	222–224	10,90; 10,93	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10,96
V <sub>м</sub>	88	191–192	12,78; 12,80	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12,84

Таблица 3

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H соединений (Va–м)

Номер соединения (растворитель)	Химические сдвиги, δ, м.д.		
	протонов хиноидного ядра	протонов группы NH	протонов ароматического ядра
V <sub>a</sub> (DMSO-d <sub>6</sub> )	2,02 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> ), 6,59 уш.с (1H, H <sup>6</sup> ), 7,30 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 8,01 уш.с (1H, H <sup>5</sup> )	11,96 уш.с (1H, OH), 12,31 уш.с (1H, NH)	8,16–8,37 д.д (4H, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), J 8,7 Гц
V <sub>b</sub> (DMSO-d <sub>6</sub> )	2,02 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 7,08–7,11 д.д (1H, H <sup>6</sup> ), J <sub>6,5</sub> 8,4 Гц, J <sub>6,2</sub> 1,2 Гц, 7,15 д (1H, H <sup>2</sup> ) 8,14 д (1H, H <sup>5</sup> )	11,03 уш.с (1H, OH), 12,21 уш.с (1H, NH)	8,32–8,41 д.д (4H, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), J 9,3 Гц
V <sub>b</sub> (DMSO-d <sub>6</sub> )	1,93 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 2,17 уш.с (3H, Me <sup>3</sup> ), 6,47 д (1H, H <sup>6</sup> ), J <sub>6,5</sub> 9,6 Гц, 8,07 д (1H, H <sup>5</sup> )	12,12 уш.с (1H, NH)	7,54–7,91 м (5H, Ph)
V <sub>г</sub> (DMSO-d <sub>6</sub> )	1,97 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 2,10 уш.с (3H, Me <sup>5</sup> ), 6,41 с (1H, H <sup>6</sup> ), 7,94 с (1H, H <sup>3</sup> )	12,30 уш.с (1H, NH)	8,12–8,37 д.д (4H, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), J 7,2 Гц
V <sub>д</sub> (DMSO-d <sub>6</sub> )	1,97 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 2,11 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 6,42 с (1H, H <sup>6</sup> ), 7,94 с (1H, H <sup>3</sup> )	12,04 уш.с (1H, NH)	7,63–7,94 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), J 8,1 Гц
V <sub>e</sub> (DMSO-d <sub>6</sub> )	1,88 с (6H, Me <sup>3</sup> ), 1,89 с (6H, Me <sup>3</sup> ), 6,82 с (1H, H <sup>6</sup> ), 7,92 с (1H, H <sup>2</sup> )	11,98 уш.с (1H, NH)	8,16–8,44 д.д (4H, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), J 8,2 Гц
V <sub>ж</sub> (DMSO-d <sub>6</sub> )	1,98 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 2,00 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 7,15 с (1H, H <sup>3</sup> ), 7,97 с (1H, H <sup>5</sup> )	12,20 уш.с (1H, NH)	8,15–8,36 д.д (4H, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), J 7,2 Гц
V <sub>з</sub> (DMSO-d <sub>6</sub> )	1,96 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 2,00 с (3H, Me <sup>6</sup> ), 7,18 с (1H, H <sup>3</sup> ), 8,01 с (1H, H <sup>5</sup> )	11,96 уш.с (1H, NH)	7,52–7,93 м (5H, Ph)
V <sub>и</sub> (CDCl <sub>3</sub> )	1,12 д (6H, i-Pr <sup>2</sup> ), J 7,5 Гц, 1,15 д (6H, i-Pr <sup>6</sup> ), J 8,4 Гц, 3,05–3,16 м (1H, i-Pr <sup>2</sup> ), 3,13–3,26 м (1H, i-Pr <sup>6</sup> ), 6,79 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 7,59 уш.с (1H, H <sup>5</sup> )	11,48 уш.с (1H, NH)	8,09–8,35 д.д (4H, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), J 8,4 Гц
V <sub>к</sub> (CDCl <sub>3</sub> )	1,12 д (6H, i-Pr <sup>2</sup> ), J 6,0 Гц, 1,16 д (6H, i-Pr <sup>6</sup> ), J 6,9 Гц, 3,01–3,13 м (1H, i-Pr <sup>2</sup> ), 3,13–3,26 м (1H, i-Pr <sup>6</sup> ), 6,93 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 7,41 уш.с (1H, H <sup>5</sup> )	11,51 уш.с (1H, NH)	7,48–7,88 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), J 7,5 Гц
V <sub>л</sub> (CDCl <sub>3</sub> )	1,28 с (9H, t-Bu <sup>2</sup> ), 1,33 с (9H, t-Bu <sup>6</sup> ), 6,80 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 7,42 уш.с (1H, H <sup>5</sup> )	11,03 уш.с (1H, NH)	8,04–8,36 д.д (4H, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), J 9,0 Гц
V <sub>м</sub> (CDCl <sub>3</sub> )	1,15 д (6H, i-Pr <sup>6</sup> ), J 6,6 Гц, 2,04 уш.с (Me <sup>3</sup> ), 3,08–3,21 м (1H, i-Pr <sup>6</sup> ), 6,40 с (1H, H <sup>6</sup> ), 7,54 с (1H, H <sup>5</sup> )	11,48 уш.с (1H, NH)	8,06–8,34 д.д (4H, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), J 8,7 Гц
V <sub>м</sub> (DMSO-d <sub>6</sub> )	1,11 д (6H, i-Pr <sup>6</sup> ), J 5,7 Гц, 2,04 уш.с (Me <sup>3</sup> ), 2,95–3,12 м (1H, i-Pr <sup>6</sup> ), 6,39 с (1H, H <sup>6</sup> ), 7,81 с (1H, H <sup>5</sup> )	12,55 уш.с (1H, NH)	8,08–8,36 д.д (4H, 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), J 6,9 Гц

Характеристики соединений (I<sub>a</sub>, III<sub>a</sub>) приведены в работе [14], соединений (I<sub>b,в,з,и,л,м,о,п</sub>, III<sub>b,в,з,и,л,м,о,п</sub>) – в работе [15], соединений (I<sub>г,д</sub>, III<sub>г,д</sub>) – в работе [16], соединений (I<sub>е</sub>, III<sub>е</sub>) – в работе [17], соединений (I<sub>ж,т</sub>, III<sub>ж</sub>) – в работе [18], соединений (I<sub>к,н</sub>) – в работе [19], соединений (I<sub>ρ</sub>, III<sub>ρ</sub>) – в работе [20], соединения (I<sub>c</sub>) – в работе [6], соединений (III<sub>к</sub>, н) – в работе [21].

Общая методика реакций N-метил(трифторометил, арил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов (I<sub>a</sub>–т) с замещенными гидразинами (II<sub>а</sub>–в, IV<sub>а</sub>–в)

а) К раствору 2 ммоль хинонимина (I<sub>a</sub>–ρ) в 10 мл этанола, ацетонитрила, ледяной уксусной кислоты или смеси уксусной кислоты и хлороформа добавляли по каплям раствор 4 ммоль гидрази-

## Взаимодействие N-метил(трифторметил, арил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов

на (Іа–в) в соответствующем растворителе при комнатной температуре, при температуре кипения растворителя для соединений (Іа,б,г–з,к,л,н,о,р) или при охлаждении до  $-10^{\circ}\text{C}$  для соединений (Іа–в,з,и,л,м,о,п). Реакционную смесь перемешивали в течение 12 ч и отфильтровывали выпавший осадок соединений (ІІа–р). Если осадок не выпадал, раствор выливали на лед или упаривали часть растворителя. Перекристаллизовывали из этанола, смеси бензола и гексана (1:2) или уксусной кислоты.

б) К раствору 2 ммоль хинонимина (Іа–т) в 10 мл этанола, хлороформа или ацетонитрила добавляли по каплям раствор 2 ммоль гидразина (ІІІа–в) в соответствующем растворителе при комнатной температуре для соединений (Іа,б,г–з,к,л,н,о,р–т) или при охлаждении до  $-10^{\circ}\text{C}$  для соединений (Ів,и,м,п). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч и отфильтровывали выпавший осадок. Если осадок не выпадал, часть растворителя упаривали. Перекристаллизовывали из этанола.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных соединений (Vа–м) приведены в табл. 2, данные спектров ЯМР  $^{1}\text{H}$  – в табл. 3.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roushi I.M., Ibrahim E.S., Habib N.S. Synthesis of 1,4-naphtoquinones-4-aryl(aroyl)hydrasones of potential antimicrobial activity // Pharmazie. – 1976. – Vol.31. – № 12. – Р.856-859.

2. Греков А.П. Органическая химия гидразина. – К.: Техника, 1966. – 235 с.

3. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И., Семенякова Л.В. Кислотно-основные индикаторы // Сб. Вопр. химии и хим. технологии. – 1990. – Вып.92. – С.33-37.

4. Borsche W. Ueber die Kondensation von 2,4,6-Tri-nitrophenyl-hydrazin mit Chinonen // Ber. – 1921. – Bd.54. – № 6. – S.1287-1290.

5. Borsche W., Ockinga K.A. Ueber die Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und  $\rho$ -Oxyazoverbindungen (Ueber eine neue Klasse von Oxyazoverbindungen) // Annal. Chem. – 1905. – Bd.340. – S.85-109.

6. Бурмистров К.С. Синтез и реакционная способность хинониминов и их аналогов: Дис....докт. хим. наук: 02.00.03. – Днепропетровск, 1990. – 444 с.

7. Бурмистров С.И., Марков В.И., Авдеенко А.П. Реакция N-аренсульфонил-п-хинониминов с ацил(арил)гидразинами // Журн. орган. химии. – 1975. – Т.11. – Вып.6. – С.1274-1277.

8. Бурмистров К.С., Торопин Н.В., Бурмистров С.И. Реакция пространственно- затрудненных п-хинониминов с соединениями, содержащими аминный фрагмент // Укр. хим. журн. – 1981. – Т.47. – № 8. – С.853-857.

9. Бурмистров К.С., Торопин Н.В. Синтез, исследование таутомерии и реакционной способности ацилгидра-

зонов 2,6-диизопропил-1,4-бензохинона // Сб. Новые методы синтеза и исследования органических соединений. – Черкассы, 1989. – С. 35-41. Деп. в НИИТЭХИМ 14.03.89 г., № 3046/79(35-41).

10. Дубина В.Л., Бурмистров К.С. Окислительно- восстановительные потенциалы систем N-аренсульфонилхинонимин-аренсульфамидоферол // Журн. орган. химии. – 1977. – Т.13. – Вып.2. – С.378-380.

11. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И. Реакция N-арилсульфонил-п-нафтохинониминов с ацилгидразинами // Журн. орган. химии. – 1987. – Т.23. – Вып.5. – С.1060-1063.

12. Granovsky A.A., firefly version 7.1.G, www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html

13. General atomic and molecular electronic structure system / Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol.14. – № 11. – Р.1347-1363.

14. Бурмистров С.И., Титов Е.А. N-Арилсульфонилхинонимины // Журн. общей химии. – 1952. – Т.22. – С.999-1004.

15. Синтез и роданирование N-алкил(трифторметил)-сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов / Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Михайличенко О.Н., Шеляженко С.В., Пироженко В.В., Ягупольский Л.М. // Журн. орган. химии. – 2011. – Т.47. – Вып.4. – С.513-522.

16. Adams R., Looker J.H. Quinone Imides. IV.  $\rho$ -Quinone Monosulfonimides // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – Vol.73. – Р.1145-1149.

17. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н. Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмооксимов. VI. Закономерности хлорирования и бромирования алкилзамещенных в хиноидном ядре N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов // Журн. орган. химии. – 2006. – Т.42. – Вып.5. – С.702-707.

18. Авдеенко А.П., Коновалова С.А. Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров парахинонмооксимов. V. Хлорирование и бромирование диалкилзамещенных в хиноидном ядре N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов // Журн. орган. химии. – 2006. – Т.42. – Вып.5. – С.689-701.

19. Авдеенко А.П., Менафова Ю.В., Жукова С.А. Активированная стерически напряженная связь C=N в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и -дииминах III. Реакция с азотистоводородной кислотой // Журн. орган. химии. – 1998. – Т.34. – Вып.2. – С.237-247.

20. Бурмистров К.С., Бурмистров С.И. Природа влияния заместителя при атоме азота на окислительно- восстановительные потенциалы п-бензохинонмоноиминов // Журн. орган. химии. – 1980. – Т.16. – Вып.7. – С.1487-1494.

21. Менафова Ю.В. N-Арилсульфонил-п-хинонмоно- и диимины со стерически затрудненным атомом азота: Дис...канд. хим. наук: 02.00.03. – Краматорск, 1999. – 231 с.

Поступила в редакцию 28.09.2011