

УДК 547.567.5

А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. П. Леденёва, А. А. Санталова

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ 2,6(3,5)-ДИАЛКИЛ-N-[АРИЛСУЛЬФОНИЛИМИНО(ФЕНИЛ)МЕТИЛ]-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ И ИХ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ФОРМ

Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск
Украинская инженерно-педагогическая академия, г. Славянск

При галогенировании 2,6-диалкил-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм получены 2,6-диалкил-3,5,5,6-тетрахлор-4-{[4-тозилимино(фенил)метил]имино}-циклогексен-2-ен-1-оны и 2,6-диметил-3,5-дибром-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины – продукты более глубокой степени галогенирования, чем в случае соответствующих N-ароил- и N-арилсульфонилпроизводных. Галогенирование 3,5-диметилпроизводных протекает аналогично соответствующим N-ароил- и N-арилсульфонилпроизводным.

Данная работа является продолжением исследования галогенирования N-замещенных 1,4-бензохинониминов. Ранее подробно изучено галогенирование N-арилсульфонил- [1–4] и N-ароил- [3–6] 1,4-бензохинонмоноиминов.

N-Ароилпроизводные имеют у атома азота сильный π -электроноакцепторный заместитель и, как следствие, высокий окислительно-восстановительный потенциал. Последнее значительным образом сказывается на ходе галогенирования данных хинониминов – при галогенировании N-ароил-2,6(3,5)-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов [5] в отличие от соответствующих N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов [1] выявлено галогенирование метильных групп хиноидного ядра, образование производных 2-циклогексен-1,4-дионов, содержащих в пятом положении ароилокси группу [5], замещение *tert*-бутильной группы на галоген [4], образование 1,3-бензоксазолов [6]. При этом циклогексеновые («полухиноидные») соединения среди продуктов галогенирования были выделены только в отдельных случаях [3–5], в то время как при галогенировании N-арилсульфонилпроизводных циклогексеновые соединения являются достаточно устойчивыми и легко выделяются [1–2].

N-[Арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины имеют промежуточное значение окислительно-восстановительного потенциала по отношению к N-арилсульфонил- и N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминам [7–9], что сказывается на их реакционной способности [10, 11]. Ранее исследовано только хлорирование незамещен-

ных в хиноидном ядре N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов [12], галогенирование алкилзамещенных в хиноидном ядре N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]производных не изучалось. В работах [1–5] установлено, что наличие алкильных заместителей в хиноидном ядре существенным образом сказывается на ходе галогенирования N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов.

Целью настоящей работы является выявление основных закономерностей галогенирования симметричнозамещенных в хиноидном ядре 2,6-диалкил(3,5-диметил)-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм – 2,6(3,5)-диалкил-4-амино-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]фенолов. В качестве алкильных заместителей в положениях 2 и 6 хиноидного ядра использовались группы Me, *i*-Pr, *t*-Bu, что позволяет выявить влияние природы заместителей в хиноидном ядре на ход галогенирования. Хлорирование проводили газообразным хлором до полного насыщения реакционного раствора хлором, бромирование – раствором брома в соответствующем растворителе с соотношением, 1:5. В качестве растворителей использовали хлороформ, уксусную кислоту и смесь ДМФА–AcOH, 1:5.

Результаты галогенирования 2,6-диалкилзамещенных хинонмоноиминов (Ia, б, II, III) и аминфенолов (IVa, б, V, VI) представлены на схемах 1, 2 и в табл. 1, 2.

При хлорировании 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (Ia, б) получены 2,6-диметил-3-

Условия хлорирования хинонмоноиминов (Ia, б, II, III, XVIIa, б), аминифенолов (IVa, б, V, VI, XVIIIa, б)

Исходное соединение	Растворитель	Концентрация исходного вещества, моль/л	Температура реакции, °С	Продукты реакции	Выход, %
Ia	CHCl ₃	0,43	40	XIIIa ^a	53
	ДМФА:AcOH	0,43	40	IXa ^a	56
	ДМФА	0,43	40	IXa ^б	50
Iб	CHCl ₃	0,40	35	IXб ^a	67
	ДМФА:AcOH	0,40	35	IXб ^a	58
II	CHCl ₃	0,37	25	XIV ^a	63
	AcOH	0,37	30	XIV ^a	72
III	CHCl ₃	0,35	30	XVa ^б	31
	AcOH	0,35	45	XVa ^б	79
IVa	CHCl ₃	0,40	35	VIIa ^a	74
	ДМФА:AcOH	0,40	35	XIIIa ^a	82
	ДМФА	0,4	35	XIIIa ^б	80
IVб	CHCl ₃	0,40	30	VIIб ^a	73
	ДМФА:AcOH	0,40	40	IXб ^a	65
V	CHCl ₃	0,37	30	XIV ^a	58
	AcOH	0,37	50	XIV ^a	67
	ДМФА:AcOH	0,37	45	XIV ^a	72
VI	CHCl ₃	0,35	30	XV ^б	73
	AcOH	0,35	40	XV ^б	63
XVIIa	CHCl ₃	0,43	30	XXIa ^б	61
	ДМФА:AcOH	0,43	45	XXIa ^a	53
XVIIб	CHCl ₃	0,40	35	XXIб ^б	68
	ДМФА:AcOH	0,40	45	XXIб ^a	71
XVIIIa	CHCl ₃	0,42	40	XIXa ^a	54
	ДМФА:AcOH	0,42	60	XXIII ^a	49
XVIIIб	CHCl ₃	0,40	35	XIXб ^a	65
	ДМФА:AcOH	0,40	45	XIXб ^a	79

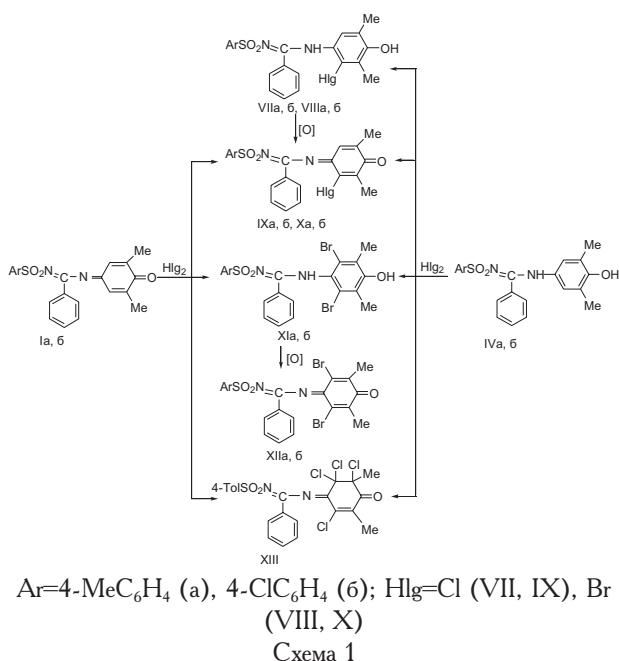
Примечание: а – выпадает в осадок после окончания хлорирования в течение суток; б – высаждается водой; в – после выпаривания хлороформа образуется маслообразная масса, которая при добавлении MeOH кристаллизуется.

Таблица 2

Условия бромирования хинонмоноиминов (Ia, б, III, XVIIa, б), аминифенолов (IVa, б, VI, XVIIIa, б)

Исходное соединение	Растворитель	Концентрация исходного вещества, моль/л	Температура реакции, °С	Продукты реакции	Выход, %
Ia	CHCl ₃	0,64	50	Xa ^a	68
	ДМФА:AcOH	0,64	70	XIa ^б	63
Iб	CHCl ₃	0,61	50	Xб ^a	84
	ДМФА:AcOH	0,61	70	XIб ^б	69
III	CHCl ₃	0,53	45	XVI ^б	59
IVa	CHCl ₃	0,63	50	VIIIa ^б	85
	ДМФА:AcOH	0,63	70	XIa ^a	68
IVб	CHCl ₃	0,60	60	VIIIб ^б	69
	ДМФА:AcOH	0,60	70	XIa ^a	70
VI	CHCl ₃	0,52	45	XVI ^a	56
XVIIa	CHCl ₃	0,64	45	XXIIa ^a	58
	ДМФА:AcOH	0,64	60	XXIIa ^a	72
XVIIб	ДМФА:AcOH	0,61	70	XXIIб ^a	84
XVIIIa	CHCl ₃	0,63	40	XXa ^a	91
	ДМФА:AcOH	0,63	60	XXIIa ^a	94
XVIIIб	ДМФА:AcOH	0,60	70	XXIIб ^a	95

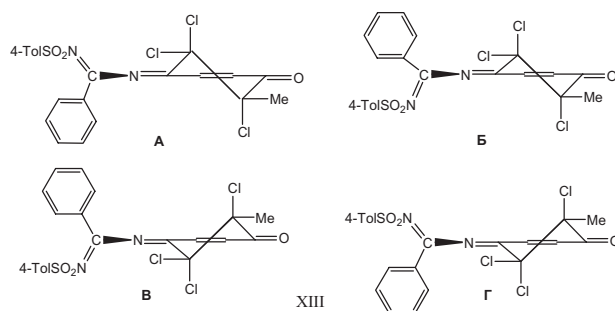
Примечание: а – выпадает в осадок после окончания бромирования в течение суток; б – высаждается водой; в – после выпаривания хлороформа образуется маслообразная масса, которая при добавлении AcOH кристаллизуется.



хлор-1,4-бензохинонмоноимины (IXa, б) и 2,6-диметил-3,5,5,6-тетрахлор-4-[[4-тозилимино(фенил)метил]имино]циклогекс-2-ен-1-он (XIII), при хлорировании 2,6-диметил-4-аминофенолов (IVa, б) — 2,6-диметил-3-хлор-4-аминофенолы (VIIa, б), 2,6-диметил-3-хлор-1,4-бензохинонмоноимины (IXa, б) и соединение (XIII) (табл. 1). Соединения (VIIa, б) получены также встречным синтезом — в результате гидрогалогенирования хинонмоноиминов (Ia, б) [13], а хинонмоноимины (IXa, б) — при окислении аминофенолов (VIIa, б) тетраацетатом свинца в уксусной кислоте.

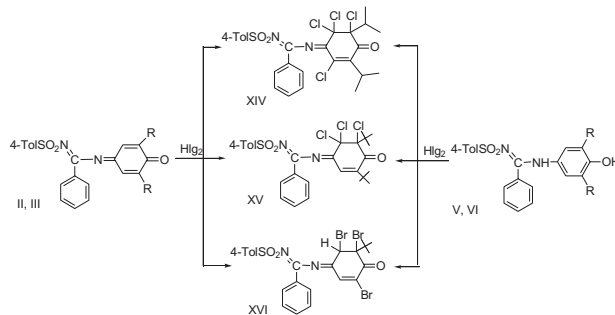
Характерной особенностью спектра ЯМР ¹H соединения (XIII) является наличие двойного набора сигналов, что свидетельствует о присутствии в растворе данного соединения двух пространственных изомеров в соотношении 1:1 (табл. 3). Для N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов и их галогенсодержащих производных — циклогексеновых структур, характерно наличие Z,E-изомерии относительно связи C=N. Возможность существования Z или E-изомера определяется конформационным объемом заместителей в положениях 3 и 5 хиноидного или циклогексенового ядра. Атомы хлора у атомов C³ и C⁵ соединения (XIII) имеют одинаковый конформационный объем, но *sp*³-гибридизованный атом C⁵ выходит из плоскости циклогексенового ядра, благодаря чему более выгодным становится существование E-изомера, в котором заместитель у атома азота *транс*-расположен по отношению к двойной связи C²=C³. С другой стороны в циклогексеновом ядре соединения (XIII) присутствует хиральный атом C⁶, а объемные заместители в положениях 3 и 5 делают невозможным вращение вокруг связи C—N, соединяющей иминные фрагменты. Рентгеноструктурный анализ подобных соединений, проведенный ранее [3], показывает, что в ряде случаев в кри-

стале циклогексеновых соединений наблюдается разупорядоченность *sp*³-гибридизованных атомов углерода с различной заселенностью в структурах. В связи с этим соединение (XIII) может существовать в виде четырех пространственных конформеров А, Б, В, и Г. Конформеры А—В и Б—Г являются энантиомерами, и различия в их пространственном строении не проявляются в спектрах ЯМР ¹H. Различия в химических сдвигах изомеров соединения (XIII) обусловлены существованием конформеров А и Б или В и Г.



В результате бромирования соединений (Ia, б, IVa, б) получены соединения (VIIIa, б, Xa, б, XIa, б) (табл. 2). 2,6-Диметил-3,5-дибром-1,4-бензохинонмоноимины (XIIa, б) удалось получить только в результате окисления аминофенолов (XIa, б). Аминофенолы (VIIIa, б) не удалось получить встречным синтезом — в результате гидрогалогенирования хинонмоноиминов (Ia, б) [13]. На основании представленного эксперимента можно утверждать, что аминофенолы (VIIIa, б) образуются в результате электрофильного замещения атома водорода на атом брома в молекуле исходного аминофенола (IVa, б).

В результате хлорирования соединений (II, V) получено циклогексеновое соединение максимально возможной степени хлорирования (XIV) (схема 2, табл. 1), в спектре ЯМР ¹H которого, также как и в случае соединения (XIII), присутствует двойной набор сигналов, свидетельствующий о наличии двух изомеров А и Б с соотношением 9:1. Согласно спектральным данным изопропильная группа в положении 6 циклогексенового ядра обоих изомеров соединения (XIV) находится



R=i-Pr (II, V), t-Bu (III, VI)
Схема 2

Спектры ЯМР ^1H исходных хинониминов (II, III) и продуктов галогенирования (Ха, б, XIIa, б, XIII – XVI, XXIII)

Номер соединения	Химический сдвиг, δ , м.д.		
	протонов хиноидного (циклогексенового) ядра	протонов группы Ph-C=N	протонов группы Ar
II	6,61 с (2H, H ^{3,5}), 3,04–3,13 м (2H, CH, <i>i</i> -Pr), 1,12 д (12H, <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 6,0 Гц	7,41–7,80 м (5H)	7,29–7,85 д.д (4H), <i>J</i> 8,4 Гц, 2,42 с (3H, Me)
III	6,64 с (2H, H ^{3,5}), 1,26 с (18H, 2,6- <i>t</i> -Bu)	7,41–7,82 м (5H)	7,29–7,85 д.д (4H), <i>J</i> 8,4 Гц, 2,42 с (3H, Me)
Ха	6,58 д (1H, H ³), <i>J</i> 1,2 Гц, 2,33 с (3H, Me ²), 1,99 д (3H, Me ⁶), <i>J</i> 1,2 Гц	7,41–7,82 м (5H)	7,30–7,88 д.д (4H), <i>J</i> 7,8 Гц, 2,41 с (3H, Me)
Хб	6,59 д (1H, H ³), <i>J</i> 1,2 Гц, 2,34 с (3H, Me ²), 2,00 д (3H, Me ⁶), <i>J</i> 1,2 Гц	7,43–7,82 м (5H)	7,47–7,95 д.д (4H), <i>J</i> 9,0 Гц
XIIa	2,28 с (6H, Me ^{2,6})	7,43–7,80 м (5H)	7,28–7,86 д.д (4H), <i>J</i> 8,1 Гц, 2,41 с (3H, Me)
XIIб	2,30 с (6H, Me ^{2,6})	7,44–7,80 м (5H)	7,46–7,92 д.д (4H), <i>J</i> 8,4 Гц
XIII	Изомер А: 2,22 с (3H, Me ²), 2,20 с (3H, Me ⁶)	7,40–7,85 м (5H)	7,32–7,93 д.д (4H), <i>J</i> 6,6 Гц, 2,43 с (3H, Me)
	Изомер Б: 2,25 с (3H, Me ²), 2,18 с (3H, Me ⁶)	7,40–7,80 м (5H)	7,30–7,95 д.д (4H), <i>J</i> 6,6 Гц, 2,42 с (3H, Me)
XIV	Изомер А: 3,27–3,43 м (1H, CH, 2- <i>i</i> -Pr), 3,05–3,18 м (1H, CH, 6- <i>i</i> -Pr), 1,31–1,41 д.д (6H, 2- <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 6,4 Гц, 0,92–1,28 д.д (6H, 6- <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 7,2 Гц	7,43–7,84 м (5H)	7,33–7,91 д.д (4H), <i>J</i> 8,4 Гц, 2,44 с (3H, Me)
	Изомер Б: 3,27–3,43 м (1H, CH в 2- <i>i</i> -Pr), 2,95–3,18 м (1H, CH в 6- <i>i</i> -Pr), 1,27–1,41 д.д (6H, 2- <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 6,4 Гц, 1,07–1,12 д.д (6H, 6- <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 7,2 Гц	7,43–7,78 м (5H)	7,31–7,95 д.д (4H), <i>J</i> 8,4 Гц, 2,44 с (3H, Me)
XV	6,71 уш.с (1H, H ³), 1,23–1,62 м (9H, 2- <i>t</i> -Bu), 1,23 уш.с (9H, 6- <i>t</i> -Bu)	7,41–7,88 м (5H)	7,33–7,95 д.д (4H), <i>J</i> 8,4 Гц, 2,44 с (3H, Me)
XVI	6,61 уш.с (1H, H ³), 5,91 с (1H, H ⁵), 1,06 с (9H, <i>t</i> -Bu)	7,32–7,77 м (5H)	7,31–7,94 д.д (4H), <i>J</i> 8,1 Гц, 2,42 с (3H, Me)
XXIII	Изомер А: 2,32 с (3H, Me ³), 2,25 уш.с (3H, Me ⁵)	7,42–7,82 м (5H)	7,35–7,88 д.д (4H), <i>J</i> 8,4 Гц, 2,45 с (3H, Me)
	Изомер Б: 2,32 с (3H, Me ³), 2,16 с (3H, Me ⁵)	7,42–7,80 м (5H)	7,33–7,93 д.д (4H), <i>J</i> 8,1 Гц, 2,44 с (3H, Me)

в аксиальном положении, что ранее наблюдалось в продуктах галогенирования N-ароил(арилсульфонил)-2,6-диизопропил-1,4-бензохинонмоноиминов [3]. В спектре ЯМР ^1H соединения (XIV) для группы 6-*i*-Pr мультиплет атома водорода в CH проявляется в области δ 3,05–3,18 м.д. (изомер А), 2,95–3,18 м.д. (изомер Б), а дублет дублетов двух метильных групп – в области δ 0,92–1,41 м.д. (А), 1,07–1,41 м.д. (Б). В спектре ЯМР ^{13}C сигналы атомов углерода CH двух изопропильных групп проявляются при δ 35,18 и 32,25 м.д. (А), 36,71 и 32,35 м.д. (Б), что характерно для изомеров с аксиальным расположением изопропильной группы [3]. В спектре ЯМР ^{13}C присутствуют сигналы sp^3 -гибридизованных атомов углерода C⁵, C⁶ при δ 91,75 и 85,56 м.д. (А), 90,13 и 85,43 м.д. (Б). Ранее установлено, что циклогексеновые соединения с аксиальным расположением изопропильной группы у атома углерода C⁶ образуются в результате *cis*-присоединения молекулы галогена к двойной связи хиноидного ядра хинонмоноимина [3].

Продукты бромирования соединений (II, V)

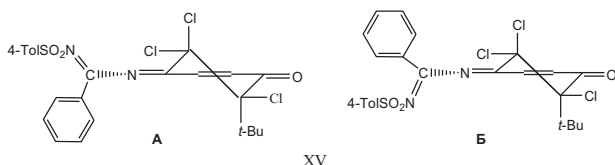
идентифицировать, к сожалению, не удалось ввиду сложности образовавшихся смесей продуктов реакции.

При хлорировании соединений (III, VI) получено соединение (XV), строение которого установлено на основании данных спектров ЯМР ^1H , ^{13}C (табл. 3) и элементного анализа (табл. 4). В спектре ЯМР ^{13}C присутствуют уширенные синглеты sp^3 -гибридизованных атомов углерода C⁵, C⁶ при δ 94,45 и 86,43 м.д. и атомов углерода третбутильных групп C(Me)₃ при δ 42,92 и 37,06 м.д. Характерной особенностью спектра ЯМР ^1H является проявление сигнала протона H³ в виде очень уширенного синглета при δ 6,71 м.д., а атомы водорода метильных групп третбутильной группы у атома C² проявляются в виде сложного набора сигналов в области δ 1,23–1,62 м.д. Данный факт свидетельствует о наличии в растворе данного соединения сложного динамического процесса изомеризации, характерного для N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и их производных, так как в данных соединениях кроме *Z,E*-изомерии относительно двух

Температуры плавления и данные элементного анализа соединений (VIIIa, б, Ха, б – XIIa, б, XIII–XVI, XXIII)

Номер соединения	Т.пл., °С	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
		Cl и/или Br	N	S		Cl и/или Br	N	S
VIIIa	220–221	16,73; 16,90	5,44; 5,82	6,73; 6,91	C ₂₂ H ₂₁ BrN ₂ O ₃ S	16,88	5,92	6,77
VIIIб	247–248	23,16; 23,31	5,49; 5,70	6,22; 6,48	C ₂₁ H ₁₈ BrClN ₂ O ₃ S	23,36	5,67	6,49
Ха	202–203	16,94; 17,20	5,83; 6,06	6,54; 6,79	C ₂₂ H ₁₉ BrN ₂ O ₃ S	16,95	5,94	6,80
Xб	194–195	23,18; 23,55	5,70; 5,88	6,49; 6,71	C ₂₁ H ₁₆ BrClN ₂ O ₃ S	23,46	5,70	6,52
XIa	290–291	28,77; 28,95	4,69; 5,02	5,74; 5,91	C ₂₂ H ₂₀ Br ₂ N ₂ O ₃ S	28,94	5,07	5,81
XIб	290–292	33,84; 34,01	4,91; 5,23	5,60; 5,81	C ₂₁ H ₁₇ Br ₂ ClN ₂ O ₃ S	34,09	4,89	5,60
XIIa	184–186	29,05; 29,31	4,88; 5,16	5,79; 6,03	C ₂₂ H ₁₈ Br ₂ N ₂ O ₃ S	29,04	5,09	5,83
XIIб	170–171	33,95; 34,11	4,61; 4,90	5,47; 5,68	C ₂₁ H ₁₅ Br ₂ ClN ₂ O ₃ S	34,21	4,91	5,62
XIII	144–145	26,59; 26,84	5,17; 5,33	6,04; 6,29	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₄ N ₂ O ₃ S	26,64	5,26	6,02
XIV	197–198	23,81; 24,10	4,75; 4,99	5,28; 5,63	C ₂₆ H ₂₆ Cl ₄ N ₂ O ₃ S	24,10	4,76	5,45
XV	128–130	17,98; 18,25	4,63; 4,87	5,35; 5,56	C ₂₈ H ₃₁ Cl ₃ N ₂ O ₃ S	18,27	4,81	5,51
XVI	175–176	43,21; 43,55	3,86; 4,17	4,29; 4,58	C ₂₄ H ₂₂ Br ₄ N ₂ O ₃ S	43,30	3,80	4,34
XXIII	135–136	26,39; 26,54	5,11; 5,38	6,00; 6,24	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₄ N ₂ O ₃ S	26,64	5,26	6,02

связей C=N возможно еще заторможенное вращение вокруг связи C–N, соединяющей иминные фрагменты. В отличие от соединений (XIII, XIV), для соединения (XV) более предпочтительным является *Z*-изомер, в котором заместитель у атома азота *син*-расположен по отношению к двойной связи C²=C³, так как атом водорода H³ имеет значительно меньший конформационный объем, чем атомы хлора в положении 5 циклогексенового ядра. Для соединения (XV), так же как и в случае соединений (XIII, XIV), возможно существование изомеров **A** и **B**, но наличие водорода в положении 3 делает возможным заторможенное вращение вокруг связи C–N, связывающей иминные фрагменты, и переход изомеров **A** и **B** друг в друга, что и приводит к значительному уширению сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C. Следует также отметить, что согласно данным РСА для циклогексеновых структур подобного рода характерно только аксиальное расположение *трет*-бутильной группы [4].



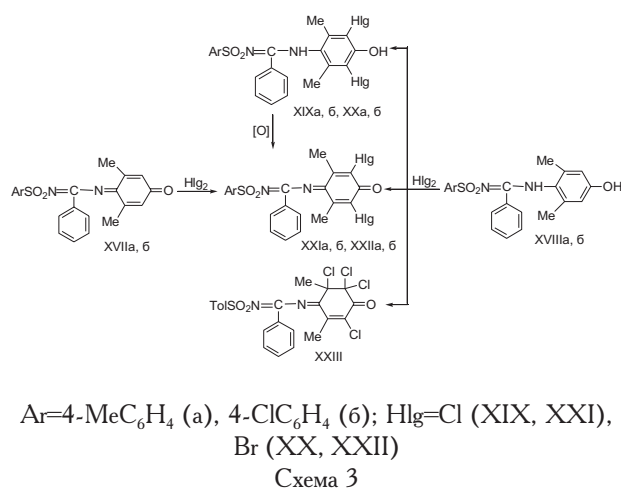
В результате бромирования соединений (III, VI) получено соединение (XVI), в спектре ЯМР ¹H которого присутствует уширенный сигнал атома H³, синглет атома H⁵, синглет одной *трет*-бутильной группы, а сигналы атомов водорода арильных фрагментов уширены. Данный факт свидетельствует о наличии в растворе данного соединения динамического процесса изомеризации, аналогичного для соединения (XV). Наличие в спектре ЯМР ¹H синглета только одной *трет*-бутильной группы при δ 1,06 м.д. (химический сдвиг 1,06 м.д. характерен для атомов водорода *трет*-

бутильной группы, находящейся у *sp*³-гибридизованного атома углерода [4]) свидетельствует о замещении *трет*-бутильной группы у двойной связи C²=C³ атомом брома. Подобное замещение *трет*-бутильной группы на галоген ранее наблюдалось при хлорировании *N*-ароил-2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинонмоноиминов [4].

Таким образом, в результате галогенирования 2,6-диалкил-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм получены продукты более глубокой степени галогенирования, чем в случае соответствующих *N*-ароил- и *N*-арилсульфонилпроизводных. При хлорировании выделены 2,6-диалкил-3,5,5,6-тетрахлор-4-[[4-тозилимино(фенил)метил]имино]циклогекс-2-ен-1-оны, при бромировании — 2,6-диметил-3,5-дибром-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимин и 6-*трет*-бутил-2,5,6-трибром-4-[[4-тозилимино(фенил)метил]имино]циклогекс-2-ен-1-он. Данные соединения могут образовываться в результате различных цепочек последовательных превращений [2]. Одно из направлений включает в себя процессы последовательного присоединения молекулы галогена — дегидрогалогенирования — гидрогалогенирования — окисления — присоединения молекулы галогена и т.д. В работе [13] установлено, что последовательное гидрохлорирование алкилзамещенных в хиноидном ядре *N*-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов протекает значительно легче, чем соответствующих *N*-ароил- и *N*-арилсульфонилпроизводных. На основании этого можно предположить, что при хлорировании 2,6-диалкил-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов наиболее предпочтительной является цепочка превращений, включающая гидрохлорирование. В случае бромирования наиболее вероятными являются процессы присоединения молекулы Br₂ — дегидробромирования — присоединения молекулы Br₂, а также

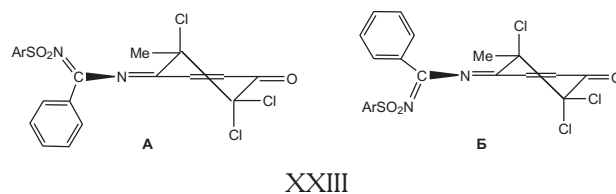
присоединения молекулы Br_2 — дегидробромирования — восстановления — электрофильного замещения, так как гидробромирование 2,6-диалкил-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов не протекает [13].

На схеме 3 представлены результаты галогенирования 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (XVIIa, б) и соответствующих восстановленных форм — аминифенолов (XVIIIa, б). В целом, галогенирование 3,5-диметилпроизводных (XVII, XVIII) протекает аналогично соответствующим N-арил- и N-арилсульфонилпроизводным. При галогенировании хинонмоноиминов (XVIIa, б) получены 3,5-диметил-2,6-дигалоген-1,4-бензохинонмоноимины (XXIa, б, XXIIa, б). При галогенировании аминифенолов в зависимости от условий проведения реакции получены соединения (XIX — XXIII) (табл. 1, 2). Соединения (XIX, XXII) получены также встречным синтезом — при последовательном гидрогалогенировании исходных хинонмоноиминов (XVII) [13]. Продукты присоединения галогеноводорода (восстановленные формы) при этом окисляли до соответствующих хинонмоноиминов.



При хлорировании аминифенола (XVIIIa) в смеси ДМФА—АсОН, 1:5, до полного насыщения раствора выделен 3,5-диметил-2,5,6,6-тетрахлор-4-{[4-тозилимино(фенил)метил]имино}циклогекс-2-ен-1-он (XXIII). Согласно спектральным данным это соединение, также как и соединения (XIII, XIV) может существовать в виде двух

конформеров А и Б E-изомера, которые из-за наличия объемных заместителей в положениях 3 и 5 циклогексенового ядра не могут переходить друг в друга, что и проявляется в спектрах ЯМР ¹H наличием двойного набора сигналов (табл. 3).



Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H получены на приборе Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц, ЯМР ¹³C — с рабочей частотой 75,4 МГц в CDCl₃ относительно ТМС (внутренний стандарт). Для ТСХ применяли пластины Silufol UV-254. В качестве растворителя использовали хлороформ, элюент — бензол—гексан, 10:1, проявление УФ светом.

2,6(3,5)-Диалкил-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины (Ia, б, II, III, XVIIa, б) и 2,6(3,5)-диалкил-4-амино-N-[арилсульфонилимино(фенил)-метил]фенолы (IVa, б, V, VI, XVIIIa, б) синтезированы по методикам, приведенным в работе [14]. Перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Характеристики хинонмоноиминов (Ia, б, XVIIa, б) и аминифенолов (VIa, б) соответствуют литературным данным [13], хинонмоноиминов (II, III) — [10].

Спектральные характеристики соединений (II, III) и продуктов галогенирования (Xa, б, XIIa, б, XIII — XVI, XXIII) приведены в табл. 3.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа впервые синтезированных исходных соединений (IVa, б, V, VI, XVIIIa, б) приведены в табл. 5.

Хлорирование 1,4-бензохинонмоноиминов (Ia, б — IIIa, б, XVIIa, б), 4-аминофенолов (IVa, б — VIa, б, XVIIIa, б)

В раствор 2 ммоль исследуемых соединений в 2 мл CHCl₃, АсОН, смеси ДМФА—АсОН (1:5) пропускали сухой газообразный хлор со скоростью 15—20 мл/мин при определённой температуре до полного насыщения раствора хлором. Условия хлорирования и выделения продуктов реак-

Таблица 5

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа исходных соединений (IVa, б, V, VI, XVIIIa, б)

Номер соединения	Выход, %	T _{пл.} , °C	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
IVa	86	186,0–188,0	7,20; 7,28	7,96; 8,21	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	7,10	8,13
IVб	85	185,0–186,0	6,57; 6,74	7,82; 8,03	C ₂₁ H ₁₉ ClN ₂ O ₃ S	6,75	7,73
V	88	169,0–170,0	6,29; 6,47	6,96; 7,28	C ₂₆ H ₃₀ N ₂ O ₃ S	6,22	7,12
VI	58	228,0–230,0	5,69; 5,83	6,51; 6,77	C ₂₈ H ₃₄ N ₂ O ₃ S	5,85	6,70
XVIIIa	82	257,0–258,5	7,19; 7,33	8,06; 8,29	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	7,10	8,13
XVIIIб	89	215,0–216,0	6,35; 6,60	7,68; 7,95	C ₂₁ H ₁₉ ClN ₂ O ₃ S	6,75	7,73

ции представлены в табл. 1. Продукты хлорирования перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Состав и строение полученных соединений доказаны данными элементного анализа (табл. 4) и спектров ЯМР ^1H (табл. 3). Характеристики соединений (VIIa, б, IXa, б, XIXa, б, XXIa, б) соответствуют литературным данным [13].

Бромирование 1,4-бензохинонмоноиминов (Ia, б – IIIa, б, XVIIa, б), 4-аминофенолов (IVa, б – VIa, б, XVIIIa, б)

К раствору 2 ммоль исследуемых соединений в 2 мл CHCl_3 , AsOH , смеси ДМФА– AsOH (1:5) по каплям при перемешивании добавляли раствор брома в соответствующем растворителе при определённой температуре, создавая соотношение исходное вещество–бром (1:5). Условия бромирования и выделения продуктов реакции приведены в таблице 2. Продукты бромирования перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Состав и строение полученных соединений доказаны данными элементного анализа (табл. 4) и спектров ЯМР ^1H (табл. 3). Характеристики соединений (XXa, б, XXIIa, б) соответствуют литературным данным [13].

Окисление 2,6(3,5)-диалкил-4-амино-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]фенолов (VIIa, б – XIa, б, XIXa, б, XXa, б)

Аминофенолы (VIIa, б, VIIIa, б, XIa, б, XIXa, б, XXa, б) окисляли тетраацетатом свинца в уксусной кислоте до соответствующих 2,6(3,5)-диалкил-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (IXa, б, Xa, б, XIIa, б, XXIa, б, XXIIa, б) по методике [14]. Перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Характеристики полученных хинониминов приведены в табл. 3, 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдеевко А.П., Коновалова С.А. Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. V. Хлорирование и бромирование диалкилзамещенных N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов // Журн. орган. химии. – 2006. – Т.42. – Вып.5. – С.689-701.
2. Авдеевко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н. Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. 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.
3. Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. VII. Галогенирование N-ароил(арилсульфонил)-2,6-диизопропил-1,4-бензохинониминов и 4-ароил(арилсульфонил)оксимино-2,6-диизопропил-2,5-циклогексадиен-1-онов / Авдеевко А.П., Пироженко В.В., Шишкин О.В., Шишкина С.В., Коновалова С.А., Лудченко О.Н. // Журн. орган. химии. – 2008. – Т.44. – Вып.4. – С.547-557.
4. Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. VIII. Галогенирование N-ароил(арилсульфонил)-2,6-ди-трет-бутил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / Авдеевко А.П., Пироженко В.В., Шишкин О.В., Паламарчук Г.В., Зубатюк Р.И., Коновалова С.А., Лудченко О.Н. // Журн. орган. химии. – 2008. – Т.44. – Вып.6. – С.818-824.
5. Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. IX. Галогенирование N-ароил-2,6(3,5)-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / Авдеевко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н., Паламарчук Г.В., Шишкин О.В. // Журн. орган. химии. – 2009. – Т.45. – Вып.11. – С.1660-1670.
6. Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. XIII. Некоторые особенности бромирования N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов / Авдеевко А.П., Коновалова С.А., Леденёва О.П., Лудченко О.Н., Паламарчук Г.В., Зубатюк Р.И., Шишкин О.В. // Журн. орган. химии. – 2011. – Т.47. – Вып.10. – С.1482-1487.
7. Реакционная способность хинониминов и их аналогов / Бурмистров К.С., Торопин Н.В., Вакуленко А.В., Юрченко А.Г., Марков В.И. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2000. – № 2. – С.30-33.
8. Электрохимические свойства N-ацилзамещенных хинондиминов и монохинониминов / Петрова С.А., Бурмистров К.С., Колодяжный М.В., Ксенжек О.С. // Электрохимия. – 1979. – Т.15. – Вып.11. – С.1666-1670.
9. N-[N-Арен(алкан)сульфонилбензимидаол]-производные п-хинониминов / Авдеевко А.П., Бурмистров К.С., Дубина В.Л., Скрипец В.И. // Укр. хим. журн. – 1980. – Т.46. – Вып.10. – С.1081-1083.
10. Взаимодействие N-замещенных 2,6(3,5)-диалкил-1,4-бензохинониминов с арилсульфиновыми кислотами / Авдеевко А.П., Коновалова С.А., Романьков Д.А., Бурмистров К.С., Ничволода В.М., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И., Паламарчук Г.В. // Журн. орган. химии. – 2009. – Т.45. – Вып.1. – С.55-74.
11. Взаимодействие N-замещенных 2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфиновыми кислотами / Авдеевко А.П., Коновалова С.А., Романьков Д.А., Лудченко О.Н., Марченко И.Л. // Журн. орган. химии. – 2009. – Т.45. – Вып.3. – С.395-405.
12. Авдеевко А.П., Марченко И.Л., Коновалова С.А. Хлорирование N-(N-арилсульфонил-арилимидаол)-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм // Журн. орган. химии. – 2002. – Т.38. – Вып.4. – С.571-578.
13. Гидрогалогенирование алкилзамещенных в хиноидном ядре N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов / Авдеевко А.П., Коновалова С.А., Пироженко В.В., Леденёва О.П., Санталова А.А. // Журн. орган. химии. – 2011. – Т.47. – Вып.7. – С.1020-1028.
14. Синтез, рентгеноструктурный анализ и спектры ЯМР ^1H , ^{13}C N-[N-арилсульфониларил(метил)имидаол]-1,4-бензохинониминов – производных N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинониминов / Авдеевко А.П., Пироженко В.В., Ягупольский Л.М., Марченко И.Л. // Журн. орган. химии. – 2001. – Т.37. – Вып.7. – С.1043-1051.

Поступила в редакцию 27.03.2012