

С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, М.В. Полищук, Е.Н. Лысенко

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-КАРБАМОИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ С РОДАНИДОМ КАЛИЯ И ТИОМОЧЕВИНОЙ

Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск

Ранее установлено, что первая стадия роданирования N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов с низкой энергией НСМО протекает по схеме 1,4-присоединения с образованием тиоцианата, с хинонмоноимином с высокой энергией НСМО – с образованием изотиоцианата, дальнейшие внутримолекулярные превращения которых приводят к образованию производных 1,3-бензоксатиол-2-она и 5-амино-1,3-бензоксазол-2-тиона, соответственно. Энергия НСМО N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноиминов близка к энергии НСМО N-бензилиден(фенил)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов, для которых получены продукты, образующиеся по обеим схемам. В настоящей работе в результате взаимодействия N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия выделены только производные 1,3-бензоксатиол-2-она. На основании квантово-химических расчетов установлено, что направление взаимодействия определяется энергией образующегося в ходе реакции интермедиата. В результате реакции N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноиминов с тиомочевинной также получены только производные 1,3-бензоксатиол-2-она, но с большим выходом. Попытка получить на их основе производные 2-аминобензотиазола оказалась unsuccessful.

Ключевые слова: N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноимины, 1,3-бензоксатиол-2-оны, роданид калия, тиомочевина, 1,4-присоединение, энергия НСМО.

Введение

Направление роданирования N-замещенных 1,4-бензохинониминов в уксусной кислоте определяется строением исходного хинонимина – для хинониминов с низким значением энергии НСМО на первой стадии реакции происходит 1,4-присоединение роданид-иона с образованием тиоцианата, затем в результате циклизации образуются 2-имино-1,3-бензоксатиолы, последующий гидролиз которых приводит к образованию N-замещенных 5-амино-1,3-бензоксатиол-2-онов [1,2]. В случае N-(*n*-толил)-1,4-бензохинонмоноимина, имеющего высокое значение НСМО, на первом этапе протекает 1,4-присоединение роданид-иона с образованием изотиоцианата, последующая циклизация которого приводит к образованию 5-амино-1,3-бензоксазол-2-тиона [3]. Для N-ацетил-, N-[арилсульфонилимино(метил)метил]- [4] и N-бензилиден(фенил)ацетил- [2] 1,4-бензохинонмоноиминов, имеющих промежуточное значение энергии НСМО, получены продукты, образующиеся по обеим схемам.

Производные 1,3-бензоксатиол-2-она ранее были получены так же в результате реакции производных 1,4-бензохинона с тиомочевинной в

уксусной кислоте в присутствии сильной кислоты [5,6]. Проведение данной реакции в этаноле приводило к образованию производных 2-аминобензотиазола [6,7].

Целью данной работы является выявление закономерностей протекания реакции N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия и тиомочевинной в различных условиях.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C измерены на приборе VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц относительно ТМС в ДМСО- d_6 . ИК-спектры получены на спектрометре UR-20 в таблетках KBr.

Анализ чистоты хинонмоноиминов и продуктов их взаимодействия с ацетилацетоном проводили методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Для хинонмоноиминов (I–IV) в качестве растворителя использовали хлороформ, элюент – бензол–гексан, 10:1. Для соединений (V–VIII) в качестве растворителя использовали ацетон, элюент – спирт–хлороформ, 1:10. Проявление УФ светом.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием пакета Firefly QC [8], который частично основан на исходном коде пакета GAMESS (US) [9]. Оптимизации молекул

1,4-бензохинонмоноимinov выполнены по всем геометрическим параметрам методом DFT (B3LYP) с использованием базисного набора 6-31+G(d).

N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноимины (I–IV, IX) получены окислением соответствующих 1-(4-гидроксифенил)мочевин оксидом серебра в хлороформе по методике, описанной в работе [10]. Характеристики хинонимinov (I–IV, IX) соответствуют литературным данным [10]. Исходные 1-(4-гидроксифенил)мочевины получены переаминированием 1,4-аминофенолов нитромочевинной в этаноле (воде) [10].

Реакцию хинонмоноимinov (I–IV, IX) с роданидом калия проводили в ледяной уксусной кислоте с соотношением реагентов 1:2 (Метод А), с тиомочевинной – в уксусной кислоте с соотношением реагентов 1:13,6 (Метод Б), в этаноле с соотношением реагентов 1:6,65 (Метод В) и 2:1 (Метод Г).

Метод А

К раствору 2 ммоль хинонимина в 20 мл ледяной уксусной кислоты прибавляли 4 ммоль (0,39 г) роданида калия, перемешивали и оставляли на 12–14 ч. После обесцвечивания в реакционную массу добавляли воду до полного осаждения. Осадок отфильтровывали, промывали теплой водой и перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Метод Б

К раствору 2 ммоль хинонимина в 40 мл ледяной уксусной кислоте, прибавляли при перемешивании 27,2 ммоль (2,07 г) тиомочевинной в 5 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор перемешивали при комнатной темпе-

ратуре 30 мин, затем в течение 4 ч при температуре 50–55°C, охлаждали до комнатной температуры и приливали к 50 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали.

Метод В

К раствору 2 ммоль хинонимина, растворенного в 20 мл этанола, приливали раствор 13,3 ммоль (1,01 г) тиомочевинной в 20 мл этанола и 2 мл концентрированной соляной кислоты и перемешивали при комнатной температуре 24 ч. Затем из раствора удаляли часть растворителя, а оставшийся раствор оставляли на воздухе. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали.

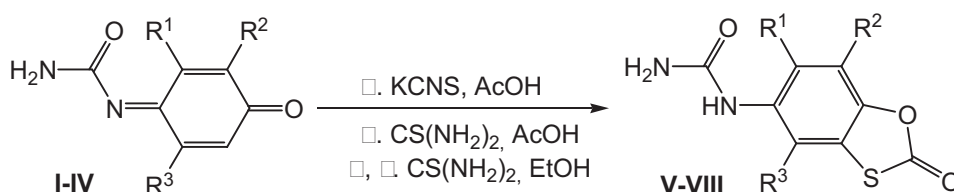
Метод Г

К раствору 1 ммоль тиомочевинной и 0,1 мл концентрированной соляной кислоты в 2 мл этанола по каплям прибавляли раствор 2 ммоль хинонимина в 4 мл горячего этанола и перемешивали при комнатной температуре 24 ч. Затем досуха удаляли растворитель при пониженном давлении. Кристаллический остаток обрабатывали горячим ацетонитрилом, отфильтровывали, промывали холодным этанолом и высушивали.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных соединений (V–VIII, X, XI) приведены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

В результате реакций хинонмоноимinov (I–IV) с роданидом калия (метод А) и тиомочевинной (метод Б, В, Г) были выделены только соответствующие N-карбамоил-1,3-бензоксатиол-2-оны (V–VIII) (схема 1). При использова-



I, V: R¹=R²=R³=H; II, VI: R²=Me, R¹=R³=H; III, VII: R¹=H, R²=R³=Me; IV, VIII: R²=H, R¹=R³=Me

Схема 1

Таблица 1
Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа соединений (V–VIII, X, XI)

Номер соединения	Выход, %				T _{пл.} , °C	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
	A*	Б*	В*	Г*		N	S		N	S
V	–	–	12	–	183–184	13,12; 13,28	15,36; 15,08	C ₈ H ₆ N ₂ O ₃ S	13,34	15,24
VI	40	25	27	10	216–217	12,58; 12,42	14,17; 14,33	C ₉ H ₈ N ₂ O ₃ S	12,50	14,29
VII	51	68	73	15	228–229	11,58; 11,72	13,37; 13,51	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	11,76	13,45
VIII	73	–	–	–	289–290	11,82; 11,71	13,24; 13,41	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	11,76	13,45
X	23	34	46	–	282–283	12,37; 12,48	14,08; 14,22	C ₉ H ₈ N ₂ O ₃ S	12,50	14,29
XI	–	–	9	–	286–287	–	–	C ₉ H ₈ N ₂ O ₃ S	12,50	14,29

Примечание. * – Метод получения.

нии роданида калия наибольшие выходы 1,3-бензоксатиол-2-онов (51–75%) получены для диалкилзамещенных хинонмоноиминов (III, IV), а для тиомочевины – для хинонмоноиминов (III, IX) (метод В) (табл. 1). Следует отметить, что 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимин (IV) реагирует только с роданидом калия. В результате реакции с тиомочевинной был выделен исходный хинонмоноимин.

При взаимодействии N-карбамоил-3-метил-1,4-бензохинонмоноимина (IX) с роданидом калия (метод А) и тиомочевинной в уксусной кислоте (метод Б) образуется только один изомер (X) с выходом 23% и 34%, соответственно. В результате реакции хинонмоноимина (IX) с тиомочевинной в среде этанола (метод В) выделена смесь изомеров N-карбамоил-3-метил-1,3-бензоксатиол-2-она (схема 2) с процентным соотношением 84% (X) и 16% (XI) (табл. 1).

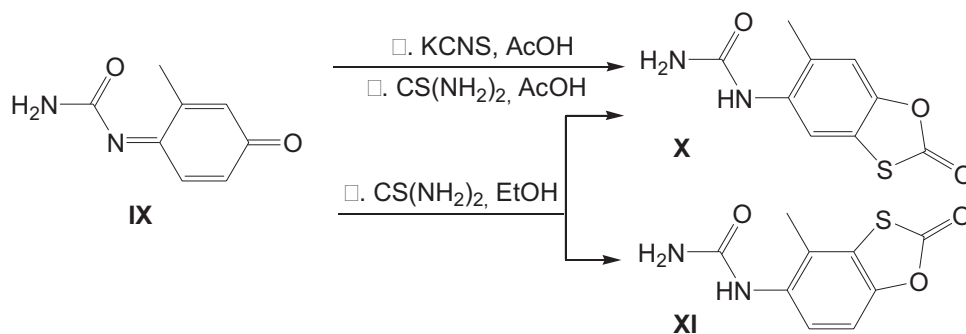
Строение соединений (V–VIII, X, XI) доказано на основании данных элементного анализа (табл. 1), ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C и ИК-спектрокопии. В спектрах ЯМР ¹H 5-амино-N-карбамоил-1,3-бензоксатиол-2-онов (V–VIII, X, XI) присутствуют характерные сигналы протонов ядра и алкильных заместителей, уширенные синглеты групп NH и NH₂ (табл. 2). В спектре ЯМР ¹H соединения (X) присутствуют два синглета протонов H⁴ и H⁷ при 7,83 и 7,30 м.д., а в спектре соединения (XI) – два дублета с орто-константой спин-спинового взаимодействия протонов H⁶ и H⁷ с химическими сдвигами 7,70 и 7,26 м.д., соответственно (табл. 2). В спектре ЯМР ¹³C соединения (VI) присутствуют сигнала

лы атомов углерода группы C²=O (168,36 м.д.), C^{3a} (120,61 м.д.), C⁴ (122,16 м.д.), C⁵ (135,01 м.д.), C⁶ (123,02 м.д.), C⁷ (118,93 м.д.), C^{7a} (141,55 м.д.), C=O (NH₂-C=O, 156,24 м.д.).

В ИК-спектрах соединений (V–VIII) присутствует поглощение в области 1760–1758 см⁻¹, соответствующее группе C=O 1,3-бензоксатиол-2-онов, и в области 3325–3295 см⁻¹, соответствующее группам NH, NH₂.

Таким образом, в результате выполненного исследования установлено, что N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноимины реагируют с роданидом калия и тиомочевинной с образованием только производных 1,3-бензоксатиол-2-она (V–VIII, X, XI), причем, в большинстве случаев в результате реакции с тиомочевинной (кроме метода Г) получены более чистые продукты с более высоким выходом (табл. 1).

Согласно литературным данным [2,4] можно было ожидать, что в результате реакции хинонмоноиминов (I–IV, IX) с роданидом калия могут быть получены производные 5-амино-1,3-бензоксазол-2-тиона (XII) (схема 3), так как энергия НСМО N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноиминов (E_{НСМО}(I) = -363,62 кДж/моль) близка к энергии НСМО N-бензилиденацетил (-356,69 кДж/моль) и N-фенилацетил (-366,60 кДж/моль) 1,4-бензохинонмоноиминов [2], для которых получены продукты, образующиеся через стадию присоединения роданид-аниона как атомом серы, так и атомом азота. В работе [2] также было высказано предположение, что направление роданирования N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов определя-



Спектры ЯМР ¹H соединений (V–VIII, X, XI)

Таблица 2

Номер соединения	Химический сдвиг, δ, м.д.	
	протонов ядра 1,3-бензоксатиол-2-она	протонов групп NH, NH ₂
V	7,30 д. (1H, H ⁷ J 9 Гц), 7,34 д. (1H, H ⁶ J 9 Гц) 7,89 уш.с (1H, H ⁴)	5,94 уш.с (2H, NH ₂) 8,80 уш.с (1H, NH)
VI	2,29 с (3H, 7-Ме), 7,15 с (1H, H ⁶), 7,67 с (1H, H ⁴)	5,88 уш.с (2H, NH ₂) 8,61 с (1H, NH)
VII	2,13 с (3H, 7-Ме), 2,26 с (3H, 4-Ме), 7,54 с (1H, H ⁶)	6,03 уш.с (2H, NH ₂) 7,88 с (1H, NH)
VIII	2,16 с (3H, 6-Ме), 2,22 с (3H, 4-Ме), 7,20 с (1H, H ⁷)	5,79 уш.с (2H, NH ₂) 7,71 с (1H, NH)
X	2,24 с (3H, 6-Ме), 7,30 с (1H, H ⁷), 7,83 с (1H, H ⁴)	6,11 уш.с (2H, NH ₂) 8,10 уш.с (1H, NH)
XI	2,20 с (3H, 4-Ме), 7,26 д (1H, H ⁷ J 9 Гц), 7,70 д (1H, H ⁶ J 9 Гц)	6,04 уш.с (2H, NH ₂) 7,96 уш.с (1H, NH)

ется не только энергией НСМО, но и энергией переходных состояний, образующихся в результате присоединения роданид-иона к молекуле хинонмоноимина.

Согласно квантово-химическим расчетам, выполненным на примере хинонмоноимина (I), энергия переходного состояния (A) (-1021,423857 ат. ед.), соответствующего присоединению роданид-аниона атомом азота, больше энергии переходного состояния (C) (-1021,429758 ат. ед.), соответствующего присоединению роданид-аниона атомом серы, на 15,49 кДж/моль (схема 3). Это свидетельствует о том, что для N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноимinov присоединение роданид-аниона атомом серы является более выгодным, что полностью согласуется с экспериментом – в результате роданирования хинонмоноимinov (I–IV, IX) получены 1,3-бензоксатиол-2-оны (V–VIII, X, XI), образующиеся через интермедиаты (C)→(D)→(E) (схема 3). На основании этого можно сделать вывод, что основным фактором, определяющим направление роданирования N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноимinov, является не энергия НСМО исходного хинонмоноимина, а энергия образующегося в ходе реакции интермедиата.

На основании данных работ [5,7] можно было предположить, что в результате реакции N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноимinov (I–IV, IX) с тиомочевиной могут быть получены производные 2-аминобензотиазола (схема 3), образованию которых способствует проведение реакции в этиловом спирте в присутствии сильной кислоты (метод В) [5] или избытка исходного бензохинонмоноимина (метод Г) [7]. Но в

обоих случаях были получены только производные 1,3-бензоксатиол-2-она (метод В, Г, схемы 1, 2, табл. 1).

На основании литературных данных [5–7] можно предположить, что первый этап реакции хинонмоноимина (I) с тиомочевиной включает образование гидрохлорида (F) (схема 3), который в случае 1,4-бензохинона и его производных был выделен в индивидуальном виде [6]. Затем реакция может протекать по двум направлениям – с образованием производных 1,3-бензоксатиол-2-она и 2-аминобензотиазола.

Производные 1,3-бензоксатиол-2-она (V) образуются, вероятно, через переходные состояния (G)→(E), то есть по пути (I)→(F)→(G)→(E)→(V).

Производные 2-аминобензотиазола и 1,3-бензоксатиол-2-она ранее были получены для 1,4-бензохинона и его алкилзамещенных производных [7]. Для 1,4-нафтохинона и его производных были выделены только производные 2-аминобензотиазола, а для 2,5-дихлор-1,4-бензохинона – только производные 1,3-бензоксатиол-2-она [7]. Следует отметить, что производные 2-аминобензотиазола были получены только при наличии в реакционной среде соляной кислоты и 0,5–1,0 молярного избытка исходного хинона. Согласно литературным данным [11] наличие атомов хлора в молекуле 2,5-дихлор-1,4-бензохинона значительно повышает его ОВП по сравнению с незамещенным 1,4-бензохиноном, наличие алкильных заместителей – снижает, а 1,4-нафтохинон и его производные имеют значительно меньший ОВП, чем 1,4-бензохиноны [11]. Авторы работы [7] предположили, что образование производных 2-аминобензотиазола включает окислительно-восстановитель-

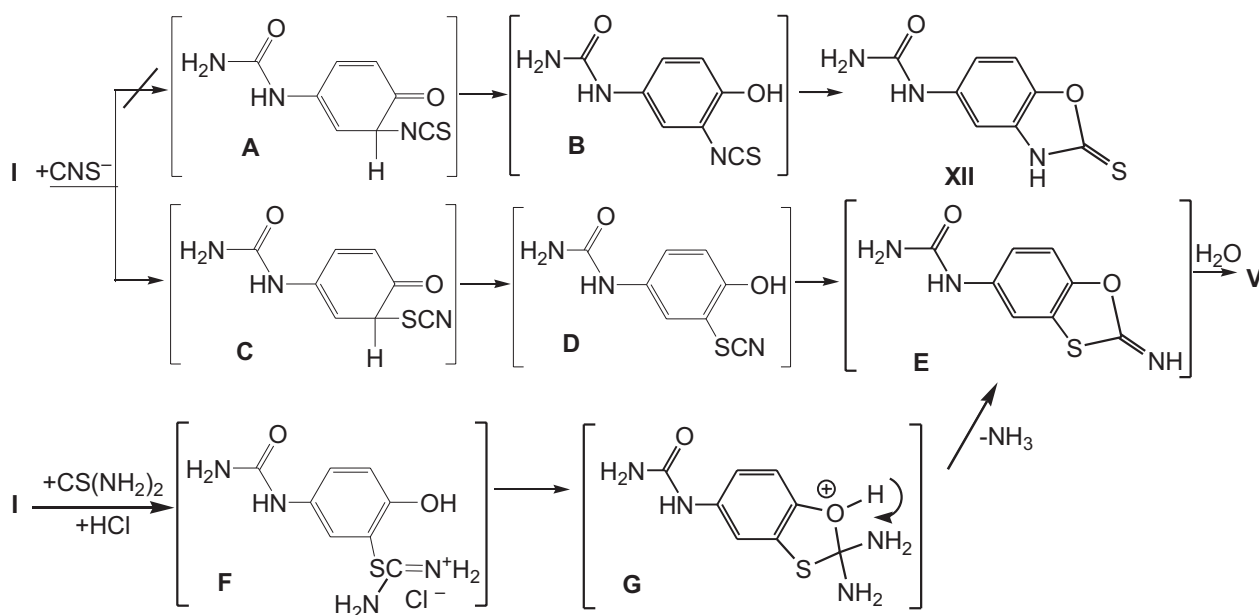


Схема 3

ные процессы и данное направление протекания реакции становится возможным при снижении ОВП исходного хинона, причем для нафтопроизводных, имеющих самый низкий среди рассматриваемых в работе [7] хинонов, в реакции с тиомочевинной получены исключительно производные 2-аминобензотиазола.

Большинство N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов имеют более высокий ОВП, чем 1,4-бензохиноны [12,13], и их реакция с тиомочевинной практически не изучена. Так, для N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов выявлено только восстановление исходного хинонмоноимина [14], причем влияние различных условий на ход реакции не исследовалось. В связи с этим, возможность синтеза производных 2-аминобензотиазола на основе N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов и тиомочевины, а также механизм данной реакции требуют отдельного исследования.

Выводы

В результате реакции N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия и тиомочевинной при различных условиях выделены только производные 1,3-бензоксатиол-2-она, что в случае роданирования обусловлено более низкой энергией интермедиата, образующегося через присоединение роданид-иона атомом серы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Роданирование* N-арилсульфонил-, N-ароил- и N-[(N-арилсульфонил)-бензимидаил]-1,4-бензохинонмоноиминов / Авдеенко А.П., Пироженов В.В., Коновалова С.А. и др. // Журн. орган. химии. – 2009. – Т.45. – Вып. 3. – С.419-426.
2. *Михеенко В. М.* Синтез, строение и реакционная способность N-арил(фенокси, бензилиден)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов: Дис...канд. хим. наук: 02.00.03. – Днепропетровск: УГХТУ, 2014. – 125 с.
3. *Взаимодействие* N-(n-толил)-1,4-бензохинонмоноимина с роданистоводородной кислотой / Бурмистров К.С., Торопин Н.В., Бурмистров С.И. и др. // Журн. орган. химии. – 1992. – Т.28. – Вып. 9. – С.1900-1904.
4. *Роданирование* N-арил-, N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]производных 1,4-бензохинонмоноимина / Коновалова С.А., Авдеенко А.П., Леденева О.П. и др. // Журн. орган. химии. – 2014. – Т.50. – Вып.5. – С.650-660.
5. *Синтез* производных 5-гидрокси-1,3-бензоксатиол-2-она и 2-амино-1,3-бензотиазол-6-ола на основе хризенхинон-карбоновой кислоты / Третьякова Е.В., Флехтер О.Б., Галин Ф.З. и др. // Журн. орган. химии. – 2005. – Vol.41. – № 6. – P.849-852.
6. *Lau P.T.S., Kestner M.* A one-step synthesis of 5-hydroxy-1,3-benzoxatiol-2-ones from quinones and thiourea / Journal of Organic Chemistry. – 1968. – Vol.33. – № 12. – P.4426-4431.
7. *Lau P.T.S., Gompf T.E.* Reaction of quinones with thiourea. A novel route to 2-amino-6-hydroxybenzothiazoles and 2-amino-5-hydroxynaphtho[1,2-d]thiazoles // Journal of Organic Chemistry. – 1970. – Vol.35. – № 12. – P.4103-4108.
8. *Granovsky A.A.* Firefly version 8. – Доступный с: <http://classic.chem.msu.ru/gran/gamess/index.html>.
9. *General* atomic and molecular electronic structure system / Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. and others // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol.14. – № 11. – P.1347-1363.
10. *Синтез* N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноиминов / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, М.В. Полищук, В.М. Васильева // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 4. – С.9-12.
11. *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. В 4-х частях. – Ч. 3. – М.: БИНОМ, 2004. – 544 с.
12. *Бурмистров К.С., Бурмистров С.И.* Синтез и окислительно-восстановительные потенциалы N-ароилхинонмоноиминов // Вопр. химии и хим. технологии. – 1979. – Вып. 55. – С.120-122.
13. *Реакционная* способность хинонмоноиминов 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.
14. *Михайличенко О. Н.* Синтез, строение и реакционная способность N-сульфонилзамещенных 1,4-хинонмоноиминов: Дис...канд. хим. наук: 02.00.03. – Днепропетровск: УГХТУ, 2012. – 148 с.

Поступила в редакцию 3.12.2015

REACTION OF N-CARBAMOYL-1,4-BENZOQUINONEMONOIMINES WITH POTASSIUM THIOCYANATE AND THIOUREA

S.A. Konovalova, A.P. Avdeenko, M.V. Polishchuk, E.N. Lysenko
Donbass State Engineering Academy, Kramatorsk, Ukraine

It has been previously reported that the first stage of thiocyanation of N-substituted of 1,4-benzoquinonemonoimines with low LUMO energy occurs as 1,4-addition with the formation of thiocyanate, whereas 1,4-benzoquinonemonoimines with high LUMO energy react with the formation of isothiocyanate. Subsequent intramolecular rearrangements lead to the formation of derivatives of 1,3-benzoxathiol-2-one and 5-aminobenzoxazol-2-thion, respectively. LUMO energy of N-carbamoyl-1,4-benzoquinonemonoimines is close to LUMO energy of N-benzylidene(phenyl)acetyl - 1,4-benzoquinonemonoimines, giving products formed by both schemes. In this investigation, we have obtained only the derivatives of 1,3-benzoxathiol-2-one as the result of thiocyanation of N-carbamoyl-1,4-benzoquinonemonoimines. On the basis of quantum chemical calculations, we found that the reaction path depends on energy of intermediate formed in the course of reaction. The reaction of N-carbamoyl-1,4-benzoquinonemonoimines with thiourea gives only the derivatives of 1,3-benzoxathiol-2-one too, but with higher yields. Our attempt to get the derivatives of 2-aminobenzothiazoles in this reaction was unsuccessful.

Keywords: N-carbamoyl-1,4-benzoquinonemonoimines; 1,3-benzoxathiol-2-ones; potassium thiocyanate; thiourea; 1,4-addition; the LUMO energy.

REFERENCES

1. Avdeenko A.P., Pirozhenko V.V., Konovalova S.A., Roman'kov D.A., Palamarchuk G.V., Shishkin O.V. Thiocyanation of N-arylsulfonyl-, N-aryl-, and N-[(N-arylsulfonyl) benzimidoyl] - 1,4-benzoquinone imines. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2009, vol. 45, no. 3, pp. 408-416.
2. Mikheenko V.M., Sintez, stroenie i reaktsionnaya sposobnost' N-aril(fenoksi, benziliden) atsetil - 1,4-benzokhinonmonoiminov [Synthesis, structure and reactivity of N-aryl(phenoxy, benzylidene) acetyl - 1,4-benzoquinonemonoimines]: thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Ukrainian State University of Chemical Technology, 2014. (in Russian).
3. Burmistrov K.S., Toropin N.V., Burmistrov S.I. Vzaimodeistvie N-(p-tolil) - 1,4 - benzokhinonmonoimina s rodanistovodorodnoi kislotoi [Reaction of N-(p-tolyl) - 1,4 - benzoquinonemonoimine with thiocyanic acid]. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 1992, vol. 28, no. 9, pp. 1900-1904. (in Russian).
4. Konovalova S.A., Avdeenko A.P., Ledeneva O.P., Yusina A.L., Pirozhenko V.V., Shishkin O.V., Palamarchuk G.V. Thiocyanation of N-aryl, N-acetyl, and N-[arylsulfonylimino-(methyl)methyl. Derivatives of 1,4-benzoquinone monoimine. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2014, vol. 50, no. 5, pp. 635-646.
5. Tret'yakova E.V., Flekhter O.B., Galin F.Z., Shul'ts E.E., Tolstikov G.A. Synthesis of 5-hydroxy- 1,3-benzoxathiol-2-one and 2-amino- 1,3-benzothiazol-6-ol derivatives from chrysenequinonecarboxylic acid. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2005, vol. 41, no. 6, pp. 828-831.
6. Lau P.T.S., Kestner M. A one-step synthesis of 5-hydroxy- 1,3-benzoxathiol- 2-ones from quinones and thiourea. *Journal of Organic Chemistry*, 1968, vol. 33, no. 12, pp. 4426-4431.
7. Lau P.T.S., Gompf T.E. Reaction of quinones with thiourea. A novel route to 2-amino- 6-hydroxybenzothiazoles and 2-amino- 5-hydroxynaphtho[1,2-d]thiazoles. *Journal of Organic Chemistry*, 1970, vol. 35, no. 12, pp. 4103-4108.
8. Granovsky A.A., *Firefly version 7.1.G*. Available at: <http://www.classic.chem.msu.ru/gran/firefly/index.html>.
9. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 1993, vol. 14, no. 11, pp. 1347-1363.
10. Konovalova S.A., Avdeenko A.P., Polishchuk M.V., Vasilyeva V.M. Sintez N-karbamoil-1,4-benzokhinonmonoiminov [Synthesis of N-carbamoyl-1,4-benzoquinonemonoimines]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 4, pp. 9-12. (in Russian).
11. Reutov O.A., Kurts A.L., Butin K.P., *Organicheskaya khimiya*. [Organic chemistry]. BINOM Publishers, Moscow, 2004. 544 p. (in Russian).
12. Burmistrov K.S., Burmistrov S.I. Sintez i oksilitelno-vosstanovitelnye potentsialy N-arilkhinoniminov [Synthesis and redox potentials of the N-arylquinoneimines]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 1979, vol. 55, pp. 120-122. (in Russian).
13. Burmistrov K.S., Toropin N.V., Vakulenko A.V., Yurchenko A.G., Markov V.I. Reaktsionnaya sposobnost khinoniminov i ikh analogov [Reactivity of quinoneimines and their analogues]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2000, vol. 2, pp. 30-33. (in Russian).
14. Mikhailichenko O.N., *Sintez, stroenie i reaktsionnaya sposobnost N-sulfonylzameschennyih 1,4-hinoniminov* [Synthesis, structure and reactivity of N-sulfonyl-substituted 1,4-quinoneimines]: thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Ukrainian State University of Chemical Technology, 2012. (in Russian).