МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ДОНБАССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ

На правах рукописи

ЛЕДЕНЁВА ОКСАНА ПЕТРОВНА

УДК 547.567.5

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ N-АЦИЛ- И N-[АРИЛСУЛЬФОНИЛИМИНО(МЕТИЛ, ФЕНИЛ)МЕТИЛ]-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ

Специальность 02.00.03 – органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Коновалова Светлана Алексеевна

Краматорск – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

РАЗДЕЛ 1 СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ N-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР) 12
1.1 Синтез N-ароил(ацетил)- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)-метил]-1,4-бензохинонмоноиминов 12
1.2 Структурные и спектральные исследования N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов 16
1.3 Реакционная способность N-ацил-, N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов 24
1.3.1 Реакции с роданидом калия 24
1.3.2 Реакции с арилсульфинатами натрия 27
1.3.3 Гидрогалогенирование 31
1.3.3 Галогенирование 33
РАЗДЕЛ 2 СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ N-АЦИЛ- И N-[АРИЛСУЛЬФОНИЛИМИНО(МЕТИЛ, ФЕНИЛ)МЕТИЛ]-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ 38
2.1. Синтез и спектральные исследования N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов 38
2.2. Синтез и спектральные исследования N-[арилсульфонилимино-(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов 41
2.3. Синтез и спектральные исследования N-[арилсульфонилимино(фенил)-метил]-1,4-бензохинонмоноиминов 43
2.4. Спектральные и структурные особенности N-ацил-, N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов 45
РАЗДЕЛ 3 РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ N-АЦИЛ- И N-[АРИЛСУЛЬФОНИЛИМИНО(МЕТИЛ, ФЕНИЛ)МЕТИЛ]-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ 57
3.1 Реакции N-ацетил-, N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия 57

3.2 Реакции N-ацетил-, N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия 63
3.3 Гидрогалогенирование N-ацил-, N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов 71
3.4 Галогенирование N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм 87
3.4.1. Галогенирование 4-ацетиламинофенолов 87
3.4.2. Синтез 1,3-бензоксазол-6-олов на основе N-ацил-1,4-бензохинонмоноиминов в присутствии брома 92
3.4.3. Галогенирование N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2,5-диалкил-4-аминофенолов 96
3.4.4 Галогенирование N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов 105
3.4.5 Галогенирование N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов 109
РАЗДЕЛ 4 *Z*,*E*-ИЗОМЕРИЗАЦИЯ N-[АРИЛСУЛЬФОНИЛИМИНО(МЕТИЛ, ФЕНИЛ)МЕТИЛ]-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ 122
4.1. *Z*,*E*-Изомеризация N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов 122
4.2. *Z*,*E*-Изомеризация N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов 137
РАЗДЕЛ 5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 149
5.1 Экспериментальная часть к разделу 2 149
5.2 Экспериментальная часть к разделу 3 152
5.3 Экспериментальная часть к разделу 4 161
ВЫВОДЫ 162
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 164
П Р И Л О Ж Е Н И Е 185

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Огромные синтетические возможности и высокая реакционная способность хинониминов обуславливают постоянный интерес ученых к соединениям данного класса. Исторически первым и до сих пор одним из главных является применение хинониминов в качестве органических красителей [1–4]. В настоящее время они широко используются в современной цветной фотографии [5], как вулканизующие агенты резин [6, 7], дегидрирующие агенты избирательного действия [8–10], а также в качестве высокочувствительных аналитических реагентов [11–13]. Хинонимины являются рабочими веществами в химических источниках тока [14], используются как ингибиторы коррозии [15]. Производные хинониминов найдены в объектах морского происхождения (губки, водоросли и т.д.) [16–18], некоторые из этих соединений применяются в качестве биохимических сенсоров [19]. Новой сферой применения хинониминов является их использование в качестве проводников для молекулярных компьютеров [20].

Особое место отводится исследованиям биологической активности хиноидных соединений, так как они находят применение в качестве лекарственных, гербицидных и фунгицидных средств [21–26], противораковых препаратов [26–30]. В лечебной практике в качестве обезболивающего и жаропонижающего средства очень широко используется парацетамол (4-ацетил-аминофенол), который под действием ферментов в организме человека превращается в N-ацетил-1,4-бензохинонмоноимин. Последний является высокореакционным соединением и обуславливает гепатотоксичность парацетамола при превышении терапевтической дозы [31–39]. Биологическую активность проявляют также 4-ароиламинофенолы [40] – аналоги парацетамола.

N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-4-аминофенолы [41, 42], являются производными парацетамола, которые содержат сульфониламидный фрагмент. Сульфониламидная группа обуславливает терапевтический эффект таких лекарственных препаратов как стрептоцид, сульфазин, сульфален [43–45].

Установлено, что введение алкильных заместителей в ядро парацетамола и его производных существенным образом влияет на их реакционную способность [22, 42] и биологическую активность [22, 46].

В связи с вышесказанным актуальным является синтез новых представителей N-ацетил-, N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-4-аминофенолов, соответствующих N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов, сравнительное изучение их реакционной способности по отношению к нуклеофилам и получение новых потенциально биологически активных соединений на их основе. Выявление закономерностей реакционной способности данных соединений позволит в дальнейшем прогнозировать их поведение в организме человека при использовании в качестве лекарственных препаратов.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа является составной частью научных исследований, которые выполняются по плану и финансируются за счет государственного бюджета Украины:

тема Д-01-2004 «Синтез, спектральные и структурные исследования и исследования реакционной способности новых производных N-замещенных *п*-хинониминов» с декабря 2007 года по декабрь 2008 года (№ госрегистрации 0104U004044);

тема Д-01-2009 «Синтез, спектральные и структурные исследования и исследования реакционной способности гидразонов *п*-хинонов и N-арил-аминокарбонил-1,4-бензохинониминов и их аналогов» с января 2009 года по декабрь 2010 года (№ госрегистрации 0109U002671).

Проведенные исследования являются также составной частью кафедральной научной тематики:

тема Дк-02-05 «Исследования реакций N-замещенных *п*-хинониминов с арилсульфиновыми кислотами» с декабря 2007 года по июнь 2010 года (№ госрегистрации 0105U007246);

тема Дк-10-2010 «N-Ароил(ацетил)- и N-арилсульфонилбенз(метил)имидоил-1,4-бензохинонимины. Синтез и реакционная способность» с сентября 2010 года по декабрь 2010 года (№ госрегистрации 0110U006159).

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является выявление закономерностей влияния стерических и донорно-акцепторных свойств заместителей у атома Нитрогена N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов на их спектральные, структурные особенности и реакционную способность по отношению к нуклеофилам, а также синтез новых потенциально биологически активных соединений на их основе.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- оптимизировать методики синтеза N-ацетил-, N-[арилсульфонилимино-(метил, фенил)метил]-4-аминофенолов и N-ацетил-, N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и получить новых представителей данных классов;
- провести сравнительный анализ пространственного строения N-ацил-, N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и оценить влияние заместителя у атома Нитрогена на их структурные особенности;
- провести спектральные исследования N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов, установить механизм их *Z*,*E*-изомеризации и выявить влияние структурных элементов хинонмоноиминов на барьер *Z*,*E*-изомеризации;
- получить продукты реакций N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия, арилсульфинатами натрия, галогеноводородами и галогенами;
- с помощью ИК, ЯМР ^{1}H, ^{13}C спектроскопии, рентгеноструктурного анализа (РСА) и элементного анализа доказать состав и строение новых полученных соединений;
- выявить закономерности влияния природы заместителя у атома Нитрогена N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов на их реакционную способность.

Объект и предмет исследования.

Объектом исследования являются закономерности влияния стерических и донорно-акцепторных свойств заместителей у атома Нитрогена N -ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов на их

спектральные, структурные особенности и реакционную способность по отношению к нуклеофилам.

Предметом исследования являются незамещенные и алкил(галоген)-замещенные в хиноидном ядре N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины.

Методы исследования: органический синтез, тонкослойная хроматография, элементный анализ, ИК, ЯМР ^{1}H, ^{13}C спектроскопия и рентгеноструктурный анализ.

Научная новизна. На основе усовершенствованных методов синтезированы новые алкилзамещенные в хиноидном ядре N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины.

- Выявлены закономерности протекания реакций N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия, арилсульфинатами натрия, галогеноводородами и галогенами. На их основе получены продукты, которые являются потенциальными биологически активными соединениями.

- Установлено, что введение группы $ArSO_2N$ вместо атома Оксигена в N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминах способствует увеличению электроноакцепторности заместителя у атома Нитрогена и повышению энергии НСМО по сравнению с N-ацил-1,4-бензохинон-моноиминами, что для хинонмоноиминов, имеющих свободное 2- и/или 6-положение хиноидного ядра, ведет к увеличению вклада зарядового контроля в реакции с роданидом калия и доли нуклеофильного 1,4-присоединения в реакции с арилсульфинатами натрия.

- Найдено, что повышение энергии НСМО 2,6-диметил-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов по сравнению с N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминами в реакции с арилсульфинатами натрия приводит к уменьшению энергии образования соответствующего анион-радикала хинонмоноиминов и усилению роли ион-радикального механизма по сравнению с N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминами.

- Выявлено, что гидрогалогенирование N-ацил- и N-[арилсульфонил-

имино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов, имеющих свободное 2- и/или 6-положение хиноидного ядра, протекает только по схеме 1,4-присоединения. Гидрогалогенирование по схеме 6,3-присоединения возможно только в случае N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов, имеющих заместители в 2- и 6-положениях хиноидного ядра, за счёт более низкой энергии образования переходного состояния.

- Найдено, что увеличение нуклеофильности атома Нитрогена связи C=N хиноидного ядра в N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминах приводит к возможности его галогенирования с последующим отщеплением радикала галогена и быстрым радикальным галогенированием соседней метильной группы.

- Впервые при действии брома на галогенсодержащие N-ацил-1,4-бензохинонмоноимины получены производные 1,3-бензоксазол-6-ола, образование которых включает атаку атомом Брома атома Оксигена карбонильной группы хиноидного ядра и последующую внитримолекулярную перегруппировку, что является простым и удобным методом синтеза потенциальных биологически активных гетероциклических соединений.

- Выявлено, что в растворах N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов одновременно протекают быстрая изомеризация (топомеризация) относительно хининиминной связи $C=N^{1}$, изомеризация относительно экзоциклической связи $C=N^{2}$, а также атропоизомерия – заторможенное вращение вокруг σ-связи $=N^{1}–C=$, соединяющей два иминных фрагмента. Впервые определены теоретические барьеры данных процессов, величина которых зависит от стерических характеристик заместителей при атомах Карбона обеих иминных связей и акцепторности заместителя у атома Нитрогена хининиминной связи C=N.

- Установлено, что N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины характеризуются более низкими барьерами Z,E-изомеризации относительно хининиминой связи по сравнению с N-ацил-1,4-бензохинонмоноиминами, что обусловлено уменьшением разницы энергии НЭП атома Нитрогена N^{1} в переходном и основном состояниях. Выявлено, что в спектрах ЯМР ^{1}H N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинон-

моноиминов возможно проявление только вращения вокруг связи $=N^{1}–C=$, а в случае N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов – *Z*,*E*-изомеризации относительно связи $C=N^{2}$ по инверсионному механизму, барьеры которых определены экспериментально.

Практическое значение полученных результатов.

Усовершенствованные препаративные методики синтеза позволяют получать с высокими выходами N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины с различными заместителями в хиноидном ядре. Выявленные закономерности протекания реакций данных хинониминов позволяют прогнозировать место вступления различных нуклеофилов в молекулы N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и строение конечных продуктов реакции. Это является очень ценным для получения новых продуктов на основе хинонмоноиминов и прогнозирования поведения данных хинониминов в различных биологических системах при использовании их восстановленных форм в качестве лекарственных средств. В результате работы синтезировано более 200 новых соединений, среди которых можно вести поиск новых лекарственных препаратов.

Личный вклад автора.

Автором проведен литературный поиск и аналитический обзор литературных данных по заданной тематике и весь комплекс работ экспериментальной части исследования, а именно: разработка методик синтезов, анализ спектральных данных, установление строения синтезированных соединений. Постановка задач, обсуждение результатов экспериментов и выводы в диссертации сделаны совместно с научным руководителем доцентом кафедры химии и ОТ ДГМА, канд. хим. наук Коноваловой С. А. Выводы в диссертации основаны на материалах, полученных автором лично.

Запись спектров ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C осуществлена к.х.н. Пироженко В. В. (лаборатория спектральных исследований ИОХ НАНУ, г. Киев). Д.х.н. Шишкин О. В., к.х.н. Зубатюк Р.И., к.х.н. Паламарчук Г.В. (ЗАО Технопарк «Институт монокристаллов» НАНУ, г.Харьков) выполнили РСА и принимали участие в обсуждении полученных результатов. Соавторы к.х.н., проф.

Авдеенко А. П.,к.х.н. Роженко А.Б., к.х.н. Санталова А.А., к.х.н. Лудченко О.Н., к.х.н., доц. Юсина А.Л. и к.х.н. Вакуленко А.В. принимали участие в обсуждении теоретических положений и результатов исследований.

Квантово-химические расчеты проводились с использованием пакета программ Gaussian 03 Шишкиным О. В. (д.х.н.) в отделе ОРСИКХ ГНУ НТК «ИМК» НАНУ и Украинско-американской лаборатории квантовой химии (г. Харьков, Украина-Джексон, США). Обсуждение полученных результатов расчетов и выводы сделаны совместно с проф., к.х.н. Авдеенко А.П. и доц., к.х.н. Коноваловой С.А.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты работы докладывались на профильных конференциях различного уровня, а именно: Шестой всеукраинской научной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов по актуальным вопросам химии (г. Харьков, 2008 г.); Национальной научно-технической конференции с международным участием «Актуальні проблеми синтезу і створення нових біологічно-активних сполук та фармацефтичних препаратів» (г. Львов, 2008 г.); IV Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Хімія і сучасні технології» (г. Днепропетровск, 2009 г.); II Всеукраинской научной конференции студентов и аспирантов «Хімічні Каразінські Читання – 2010» (г. Харьков, 2010 г.); VII Региональной конференции молодых ученых и студентов по актуальным вопросам химии (г. Днепропетровск, 2010 г.); IV украинской конференции «Домбровські хімічні читання 2010» (г. Львов, 2010 г.); XXII Украинской конференции по органической химии (г. Ужгород, 2010 г.); Пятой всеукраинской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Хімічні проблеми сьогодення» (г. Донецк, 2011 г.); III Всеукраинской научной конференции студентов и аспирантов «Хімічні Каразінські Читання – 2011» (г. Харьков, 2011 г.); Шестой всеукраинской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Хімічні проблеми сьогодення» (г. Донецк, 2012 г.); Международной научно-технической конференции «Технологія – 2012» (г. Северодонецк, 2012 г.);VI Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Хімія і сучасні технології» (г. Днепропетровск,

2013 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 статей в специализированных научных журналах, в том числе 4 статьи в зарубежном журнале (ЖОрХ, г. Санкт-Перербург), который включен в международные наукометрические базы (ISI, Scopus) и тезисы 13 докладов на международных и национальных научных конференциях.

РАЗДЕЛ 1 СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ N-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

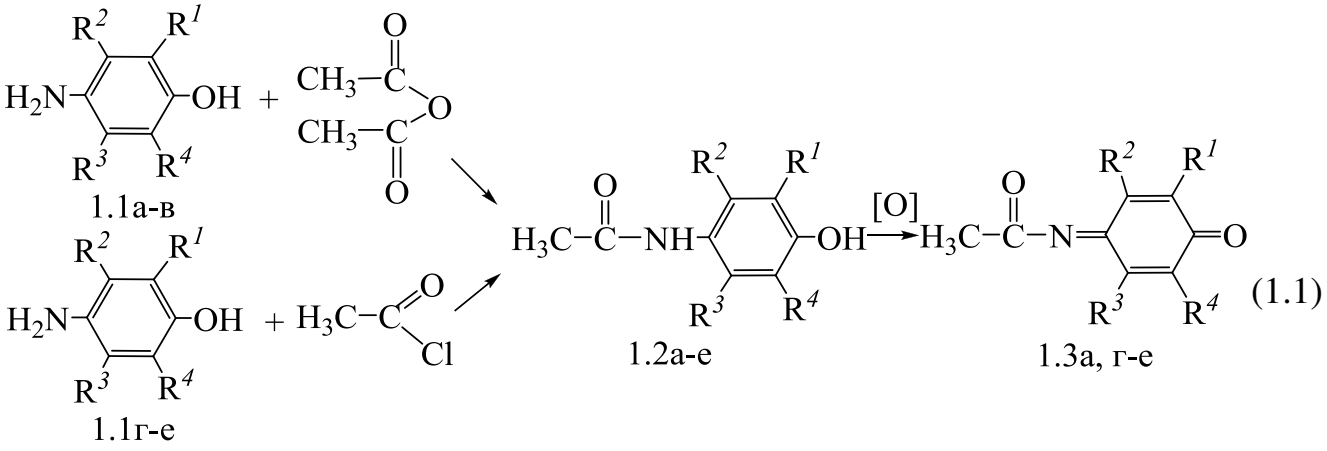
1.1 Синтез N-ароил(ацетил)- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)-метил]-1,4-бензохинонмоноиминов

N-Ацетил-1,4-бензохинонимин является гепатотоксичным метаболитом 4-амино-N-ацетилфенола (парацетамола) [33–38, 47, 48], который широко применяется в качестве эффективного жаропонижающего, противовоспалительного средства в лечебной практике [49, 50].

В организме человека и биологических объектах под действием различных ферментов парацетамол окисляется и превращается в N-ацетил-1,4-бензохинонмоноимин [33–38, 47, 48], который является очень реакционноспособным соединением и интенсивно реагирует с различными компонентами печени человека, а превышение рекомендуемой терапевтической дозы парацетамола приводит к высокой гепатотоксичности последнего. В связи с этим довольно большое число публикаций посвящено синтезу парацетамола и его аналогов, исследованию процесса окисления 4-амино-N-ацетилфенола до N-ацетил-1,4-бензохинонимина [51–55] и реакционной способности последнего [22, 56–60].

Впервые парацетамол (1.2а) был синтезирован в 1877 году в результате реакции восстановления *п*-нитрофенола оловом в ледяной уксусной кислоте [61]. Парацетамол (1.2а) и некоторые его аналоги – 4-ацетиламинофенолы (1.2б–е) были также получены при ацилировании 4-аминофенолов (1.1а–е) уксусным ангидридом [22, 62, 63] или хлористым ацетилом в воде [22] (схема 1.1).

Наиболее распространенным методом получения N-замещенных-1,4-бензохинонмоноиминов является окисление соответствующих 4-аминофенолов. В качестве окислителей могут использоваться оксид серебра (I) [54, 64], тетраацетат свинца [22, 65, 66], фенилйодозодиацетат [67], бихромат натрия [68], азотная кислота, нитрит натрия [69] и др. вещества [53, 55].



(1.1)

R^1=R^2=R^3=R^4=H (а); R^2=R^3=R^4=H, R^1=Me (б); R^1=R^3=R^4=H, R^2=Me (в); R^2=R^3=H, R^1=R^4=Me (г); R^1=R^4=H, R^2=R^3=Me (д);R^2=R^3=H, R^1=R^4= *i*-Pr (е).

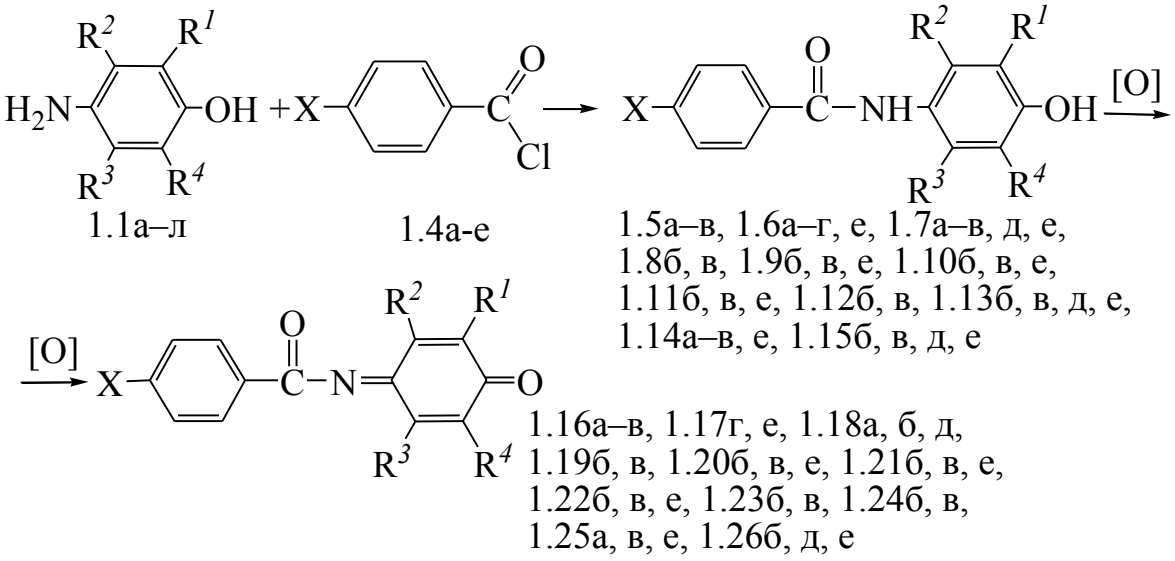
При синтезе N-ацетил-1,4-бензохинонмоноимина (1.3а) авторы работ [54, 64] для окисления 4-аминофенола (1.1а) использовали мягкий окислитель – оксид серебра (I) в осушенном хлороформе, что обусловлено низкой устойчивостью образующегося хинонмоноимина. N-Ацетил-2,6(3,5)-диалкил-1,4-бензохинонмоноимины (1.3г, д, е) были получены окислением соответствующих 4-аминофенолов (1.1г, д, е) тетраацетатом свинца в сухом этилацетате [22, 70].

Характерной чертой синтезированных хинонмоноиминов (1.3а, г–е) является их низкая устойчивость, что обусловлено высокой реакционной способностью. Так, незамещенный в хиноидном ядре N-ацетил-1,4-хинонмоноимин (1.3а) в кристаллическом виде был выделен только после очистки с помощью колоночной хроматографии и сублимации [54].

Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные о синтезе N-ацетил-2(3)-метил-1,4-бензохинонмоноиминов (1.3б, в) и N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов с несимметрично расположенными алкильными заместителями в хиноидном ядре.

4-Амино-N-ароилфенолы являются близкими аналогами парацетамола, поэтому среди них также ведется поиск лекарственных препаратов [71, 72]. Ранее 4-амино-N-ароилфенолы были получены в результате реакции 4-аминофенолов с хлористым бензоилом в тетрагидрофуране в присутствии триэтиламина [73, 74, 75], в четыреххлористом углероде [70, 76], в смеси ДМФА:AcOH, 1:3, в присутствии безводного ацетата натрия [77], 4-аминофенолов с ангидридами карбоновых кислот [78], 4-аминофенолов с замещенными ароматическими

карбоновыми кислотами и карбонилдиимидазолом в тетрагидрофуране [71]. Анализ литературных данных показывает, что наименее трудоемким и материалозатратным является синтез 4-амино-N-ароилфенолов (1.5–1.15) в результате реакции 4-аминофенолов (1.1а–л) с хлорангидридами карбоновых кислот (1.4а–е) в смеси ДМФА:AcOH, 1:3, в присутствии безводного ацетата натрия [77] (схема 1.2).



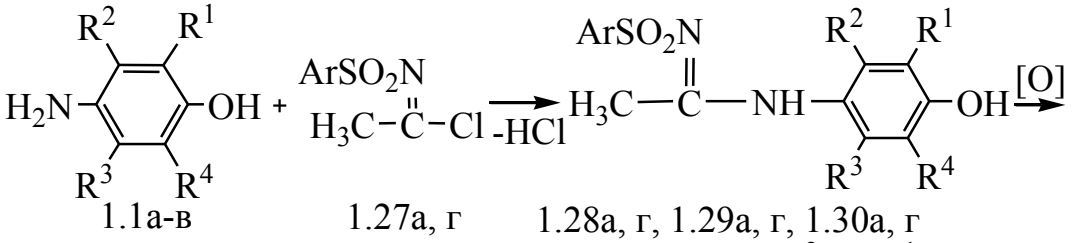
(1.2)

1.1: R^1=R^2=R^3=R^4=H (а), R^2=R^3=R^4=H, R^1=Me (б), R^1=R^3=R^4=H, R^2=Me (в), R^3=R^4=H, R^1=R^2=Me (г), R^2=R^4=H, R^1=R^3=Me (д), R^2=R^4=H, R^1=*i*-Pr, R^3=Me (е), R^2=R^4=H, R^1=Me, R^3=*i*-Pr (ж), R^1=R^4=H, R^2=R^3=Me (з), R^2=R^3=H, R^1=R^4=Me (и), R^2=R^3=H, R^1=R^4=*i*-Pr (к), R^2=R^3=H, R^1=R^4=*t*-Bu (л); **1.4–1.26**: X = CH_3O (а), CH_3 (б), H (в), Br (г), Cl(д), NO_2 (е); **1.5, 1.16**: R^1=R^2=R^3=R^4=H; **1.6, 1.17**: R^2=R^3=R^4=H, R^1=Me; **1.7, 1.18**: R^1=R^3=R^4=H, R^2=Me; **1.8**, **1.19**: R^3=R^4=H, R^1=R^2=Me; **1.9, 1.20**: R^2=R^4=H, R^1=R^3=Me; **1.10, 1.21**: R^2=R^4=H, R^1=*i*-Pr, R^3=Me; **1.11, 1.22**: R^2=R^4=H, R^1=Me, R^3=*i*-Pr; **1.12, 1.23**: R^1=R^4=H, R^2=R^3=Me; **1.13, 1.24**: R^2=R^3=H, R^1=R^4=Me; **1.14, 1.25**: R^2=R^3=H, R^1=R^4=*i*-Pr; **1.15, 1.26**: R^2=R^3=H, R^1=R^4=*t*-Bu.

N-Ароил-1,4-бензохинонмоноимины (1.16–1.26) в большинстве случае получены в результате реакции окисления соответствующих N-ароил-4-аминофенолов (1.6–1.15) тетраацетатом свинца в небольшом количестве уксусной кислоты [41, 70, 76, 79]. N-Ароил-1,4-бензохинонмоноимины (1.16а–в) являются довольно неустойчивыми соединениями – ранее они были получены только в растворе петролейного эфира [79], при этом в качестве окислителя аминофенолов (1.5а–в) использовался оксид серебра (I). Применение для этих целей тетраацетата

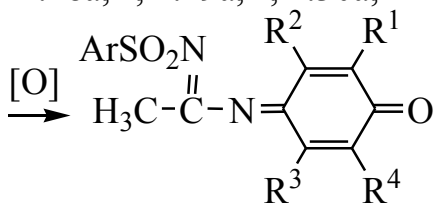
свинца приводило к неудовлетворительным результатам [79].

В литературе также имеются сведения о синтезе N-[арилсульфонилимино(фенил, метил)метил]-1,4-бензохинониминов [41, 42, 77, 80]. Данные хинонмоноимины можно рассматривать как аналоги соответствующих N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинонмоноиминов (1.3, 1.16–1.26), в которых атом кислорода группы X–C=O (X=Ar, Me) заменен на N-арилсульфонилиминогруппу $=NSO_2Ar$. С другой стороны N-[арилсульфонилимино(фенил, метил)метил]-1,4-бензохинонимины содержат сульфониламидный фрагмент, обуславливающий терапевтический эффект таких лекарственных препаратов как стрептоцид, сульфазин, сульфален [43–45].



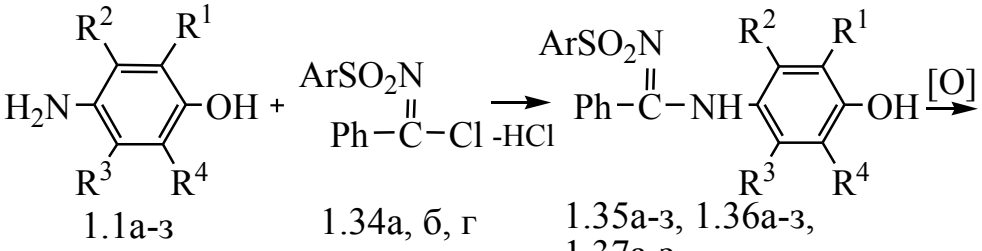
1.1а-в 1.27а, г 1.28а, г, 1.29а, г, 1.30а, г

1.27–1.34: Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (а), C_6H_5(б), 4-BrC_6H_4 (в), 4-ClC_6H_4 (г);
1.28, 1.31: $R^1=R^2=R^3=R^4=H$;
1.29, 1.32: $R^1=R^4=H$, $R^2=R^3=Me$;
1.30, 1.33: $R^2=R^3=H$, $R^1=R^4=Me$.



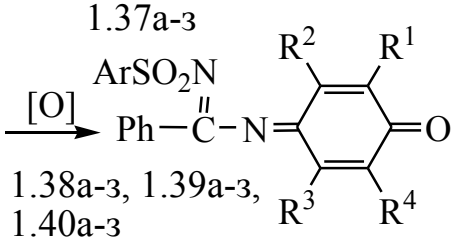
1.31а, г, 1.32а, г, 1.33а, г

(1.3)



1.1а-з 1.34а, б, г 1.35а-з, 1.36а-з, 1.37а-з

1.35, 1.38: Ar = 4-$CH_3C_6H_4$;
1.36, 1.39: Ar = C_6H_5;
1.37, 1.40: Ar = 4-ClC_6H_4.



1.38а-з, 1.39а-з, 1.40а-з

1.1, 1.35–1.40: $R^1=R^2=R^3=R^4=H$ (а), $R^1=R^4=H$, $R^2=R^3=Me$ (б), $R^2=R^3=H$, $R^1=R^4=Me$ (в), $R^1=Me$, $R^2=R^3=R^4=H$ (г), $R^2=Me$, $R^1=R^3=R^4=H$ (д), $R^1=R^2=Me$, $R^3=R^4=H$ (е), $R^1=R^3=Me$, $R^2=R^4=H$ (ж), $R^1=i$-Pr, $R^3=Me$, $R^2=R^4=H$ (з).

Согласно литературным данным 4-амино-N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]фенолы (1.28а, г – 1.30а, г, 1.35а–з – 1.37а–з) ранее были синтезированы ацилированием 4-аминофенолов (1.1а–з) соответствующими

хлорангидридами (1.27а, г, 1.34а, б, г) в смеси ДМФА–CH_3CO_2H, 1:3, в присутствии безводного ацетата натрия [41, 42, 77, 80]. С целью получения соответствующих N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинониминов (1.31а, г – 1.33а, г, 1.38а–з – 1.40а–з) окисление 4-амино-N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]фенолов (1.28а, г–1.30а, г, 1.35а–з – 1.37а–з) проводили тетраацетатом свинца в уксусной кислоте [41, 42, 77, 80] (схема 1.3).

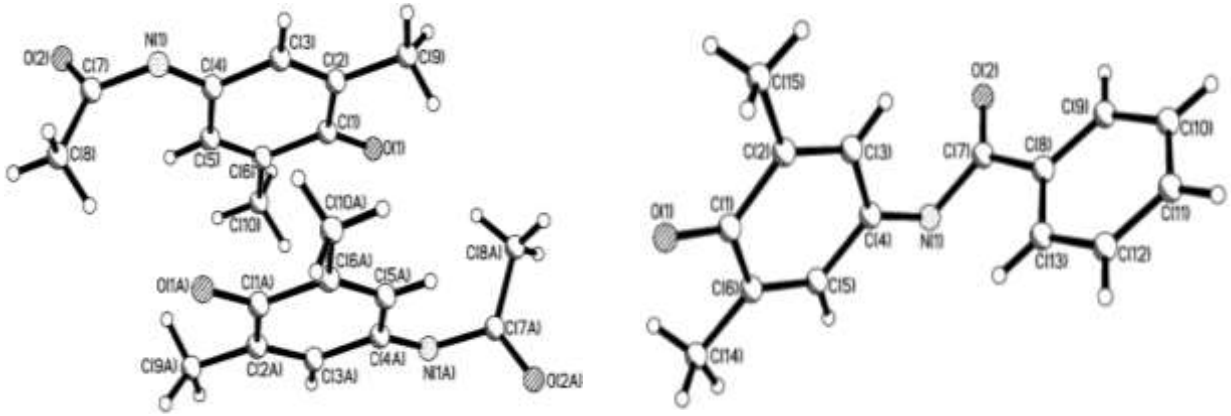
Следует отметить, что ранее получены N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины с различными заместителями в хиноидном ядре (1.38а–з – 1.40а–з) и только незамещенные в хиноидном ядре (1.31а, г) и 2,6(3,5)-диметил-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины (1.32а, г, 1.33а, г) [41, 42, 77]. Сведения о синтезе N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с другими алкильными заместителями в хиноидном ядре в литературе отсутствуют.

1.2 Структурные и спектральные исследования N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов

Структура парацетамол (1.2а) исследована достаточно подробно. На основании данных РСА установлено, что он существует в виде двух конформеров (моноклинного и орторомбического) с процентным соотношением 50:50 [81]. Данные о структурных особенностях его метаболита – незамещенного в хиноидном ядре N-ацетил-1,4-бензохинонмоноимина (1.3а) в литературе отсутствуют, что связано с его низкой устойчивостью.

N-Ацетил-1,4-бензохинонмоноимины (1.3г, д) – диалкилзамещенные в хиноидном ядре аналоги N-ацетил-1,4-бензохинонмоноимина (1.3а) являются более устойчивыми соединениями, что позволило получить их структурные характеристики. В работе [41] представлены данные рентгеноструктурного исследования 2,6-ди-трет-бутил-N-(4-хлорбензоил)-1,4-бензохинонимина (1.26д). Но наиболее полный сравнительный анализ структурных особенностей на основании данных РСА был выполнен на примере N-ацетил-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (1.3г) (рис. 1.1), N-бензоил-2,6-диметил-1,4-

бензохинонмоноимина (1.24в) (рис. 1.1) [82], N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (1.3д) (рис. 1.2) и N-бензоил-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (1.23в) (рис. 1.3) [83].



1.3г **1.24в**

Рис. 1.1 – Молекулярная структура N-ацетил-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (1.3г) и N-бензоил-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (1.24в) по данным РСА [82].

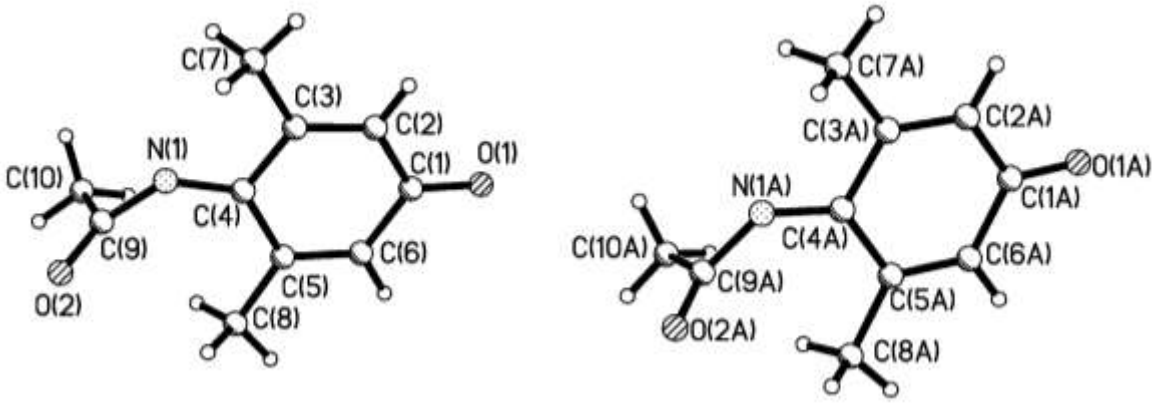


Рис. 1.2 – Молекулярная структура N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (1.3д) по данным РСА [83].

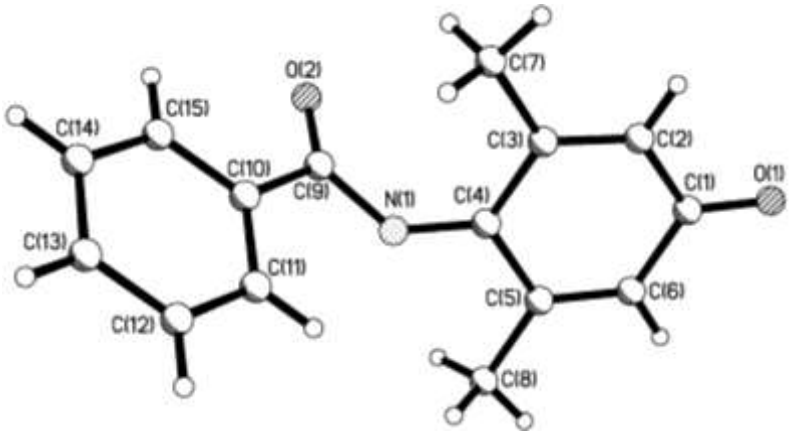


Рис. 1.3 – Молекулярная структура N-бензоил-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (1.23в) по данным РСА [83].

Характерными особенностями хинонмоноиминов (1.3г, д, 1.23в, 1.24в) является почти ортогональное расположение заместителя (группы C=O) при атоме азота относительно хинониминового цикла – величина торсионного угла для соединений (1.3г, 1.24в) между связью C^{7}=O и плоскостью $C^{1}…C^{6}$составляет 54,06–61,19 град., для (1.3д, 1.23в) между связью C^{9}=O и плоскостью $C^{1}…C^{6}$– 131,3–132,0 град.

Величина угла C–N=C у 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (1.3г, 1.24в) отличается незначительно и находится в пределах от 122,3(2) град (1.3г) до 123,5(1) град (1.24в). Длины связей C=N и C–N также близки и составляют 1,284(3) Å и 1,405(5) Å для N-ацетил-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (1.3г), 1,286(2) Å и 1,398(2) Å – для N-бензоил-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (1.24в).

Близость геометрических параметров хиноидного ядра и узла C^{4}=N–C=O 1,4-бензохинонмоноиминов (1.3г, 1.24в) свидетельствует о том, что они являются структурными аналогами.

На основании данных квантово-химических расчетов установлено, что в N-бензоил-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноимине (1.24в) присутствует сильное конъюгационное взаимодействие $\pi_{C=C(Ph)} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ (76,45 кДж/моль), которое обусловлено сопряжением между π-системой фенила и π-связью C=O и способствует компланарному расположению фенильного фрагмента и группы C=O: связь C=O находится практически в одной плоскости с фенильным фрагментом – угол между группой C^{7}=O (карбонильная) и плоскостью фрагмента C^{8}–C^{13} составляет всего 6,59 град.

Для хинонмоноимина (1.24в) также характерно повышение энергии π-связывающей и понижение π-разрыхляющей орбитали связи C=O по сравнению с хинонмоноимином (1.3г), повышение энергии π-связывающей и π-разрыхляющей орбиталей связи C=N и, как следствие, усиление взаимодействия между орбиталями $\pi_{C=N} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ и $n_N \rightarrow \pi^*_{C=O}$. Но в работе [82] не указано, как это может сказываться на реакционной способности N-ароил- (1.24в) и N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов (1.3г).

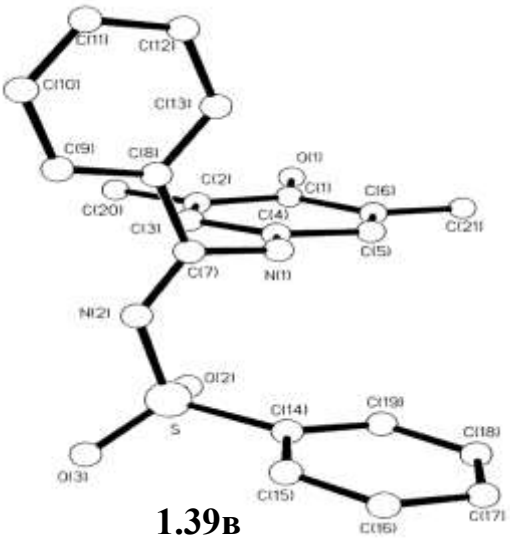
Согласно данным РСА у 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (1.3д, 1.23в) проявляется значительное стерическое напряжение в узле C^{4}=N–C^{9}=O за

счет введения групп CH_3 в положения 3 и 5 хиноидного ядра, которое ослабляется увеличением валентного угла C^9–N=C^4 на 8–12 град по сравнению с 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминами [83]. В хинонмоноиминах (1.3д, 1.23в) происходит также увеличение торсионного угла C^3–C^4=N–C^9, угла между связью N–C^9 и плоскостью C^1…C^6, выхода атома C^9 из плоскости хиноидного ядра C^1…C^6, а хиноидный фрагмент C^1…C^6 становится менее плоским, чем в случае 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (1.3г, 1.24в) [83].

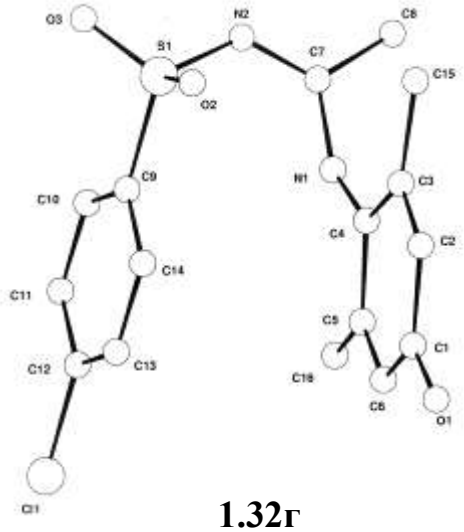
Согласно квантово-химическим расчетам стерическое напряжение, возникающее в узле C^4=N–C^9=O 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (1.3д, 1.23в) по сравнению с аналогичными 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминами [83] приводит к снижению энергии орбиталей π(C^4=N), π*(C^4=N), энергии донорно-акцепторного взаимодействия между орбиталями π(C^4=N^1)→π*(C^9=O^2), повышению энергии неподеленной пары атома азота n(N) и увеличению энергии донорно-акцепторного взаимодействия n_N→π*(C^9=O^2). В результате значительно увеличивается *p*-характер неподеленной пары атома азота, который становится более нуклеофильным, снижаются энергия π-связи C=N и сопряжение по системе двойных связей C=N–C=C, что приводит к повышению активности связи C=N.

В литературе также присутствуют данные РСА 2,6-диметил-N-[фенилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонимина (1.39в) (рис. 1.4) и 3,5-диметил-N-(хлорфенилсульфонилимино(метил)метил)-1,4-бензохинонмоно-имина (1.32г) (рис. 1.4), но детального сравнительного анализа структурных особенностей данных классов хинонмоноиминов сделано не было.

Согласно данным работ [41,42] хиноидное ядро C^1…C^6 является плоским в пределах 0,027 Å, атом C^7 находится практически в плоскости хиноидного ядра, о чем свидетельствуют величины торсионных углов $C^7N^1C^4C^3$ – -3,1 град., $C^7N^1C^4C^5$ – 176,5 град. Валентный угол C=N–C хининиминового фрагмента составляет 124,1 град. На основании того, что арильный и хиноидный фрагменты хинонимина (1.39в) расположены ортогонально (угол между плоскостями указанных фрагментов составляет 86,4 град.), авторы делают вывод об отсутствии сопряжения π-электронных систем данных фрагментов.



1.39в



1.32г

Рис.1.4 – Молекулярная структура 2,6-диметил-N-[фенилсульфонилимино-(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимина (1.39в) [41, 42] и 3,5-диметил-N-[хлорфенилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимина (1.32г) [84] согласно данным РСА.

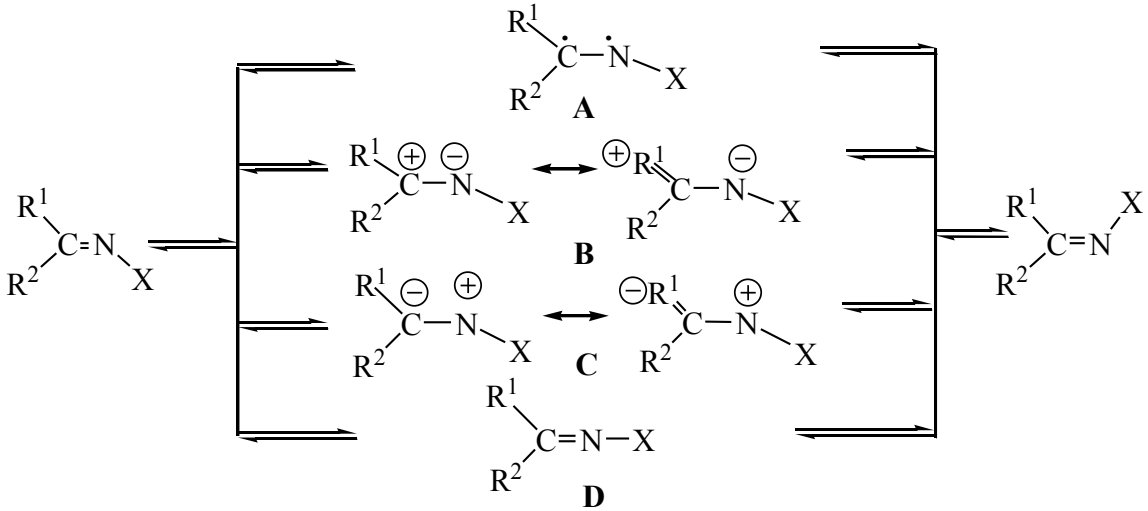
Группа $C^7=N^2$ N-фенилсульфонилбензимидоильного фрагмента хинонмоноимина (1.39в) расположена перпендикулярно плоскости хиноидного ядра, что по мнению авторов должно приводить к усилению взаимодействия между π^*-орбиталью связи $C^7=N^2$ и орбиталью неподеленной пары азота (n_N) хининиминового фрагмента и снижению энергии последней. Но квантово-химических расчетов, подтверждающих данное предположение, выполнено не было. На основании данных РСА в работах [41, 42] сделан вывод о том, что N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонимины являются структурными аналогами N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов.

Рентгеноструктурный анализ 3,5-диметил-N-[хлорфенилсульфонил-имино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимина (1.32г) показал, что валентный угол C=N–C хининиминового фрагмента составляет 140,8 град., что существенно выше, чем в других 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминах [83, 84]. Было установлено, что хиноидный и арильный фрагменты группы $ArSO_2$ копланарны, т.е. находятся в двух параллельных плоскостях (угол между плоскостями составляет 170,7 град.), а расположение группы $ArSO_2N=$ таково, что связь C=N хининиминового ядра экранирована со стороны этой группы. Группа CH_3 находится с противоположной стороны от группы $ArSO_2N=C$ относительно

плоскости хиноидного ядра и не оказывает стерического влияния на связь C=N хининиминового ядра.

Таким образом, ранее выполнен детальный сравнительный анализ структурных особенностей N-ацетил- и N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов, установлено, что N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонимины являются структурными аналогами N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов. Но отсутствие данных РСА для 2,6-диметил-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и 3,5-диметил-N-[арилсульфонилимино-(фенил)-метил]-1,4-бензохинониминов не позволяет провести детальный сравнительный анализ структурных особенностей всех четырех классов между собой и выявить закономерности изменений их свойств при введении в молекулу хинонмоноимина различных структурных фрагментов.

Структурные особенности N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов, как представителей класса иминовых систем, обусловливают возможность существования у них *Z,E*-изомерии. Изучению механизма *Z,E*-изомеризации в иминовых системах $R^1R^2C{=}NX$ посвящено много работ [85–87]. Установлено, что *Z,E* изомеризация в иминах может протекать через вращение вокруг связи C=N (переходные состояния **A–C**), или путем инверсии атома азота через линейное переходное состояние, в котором последний *sp*-гибридизован (переходное состояние **D**) (схема 1.4). В случае $R^1{=}R^2$ имеет место вырожденная изомеризация (топомеризация).



(1.4)

Термодинамические параметры данного процесса зависят от многих факторов, включающих пространственное строение группировок R^1, R^2, X, природу растворителей и внутримолекулярные эффекты заместителей [88].

Для 1,4-бензохинонмоноиминов величина энергетического барьера, определяющая возможность *Z,E*-изомеризации, существенным образом зависит от природы заместителей у атома азота и находится в пределах 40–100 кДж/моль [88–93], а значит, данные процессы могут быть исследованы методами динамического ЯМР.

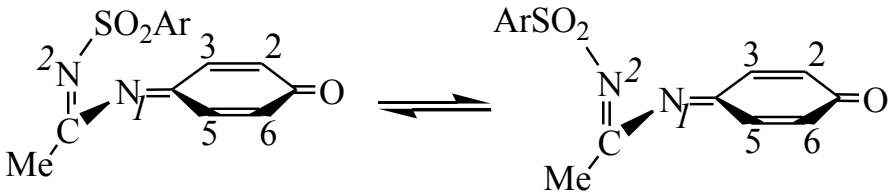
Особенностью спектров ЯМР ^{1}H 2,6(3,5)-диметилзамещенных N-ацетил- (1.3г, д) и N-ароил- (1.23б, в, 1.24б, в) 1,4-бензохинонмоноиминов является то, что протоны метильных групп 3,5-Me и 2,6-Me хиноидного ядра проявляются одним синглетом, а протоны $H^{2,6}$ и $H^{3,5}$ – в виде одного уширенного синглета [22, 79]. Данный факт свидетельствует о наличии в растворах данных соединений быстрого в шкале времени ЯМР процесса *Z,E*-изомеризации относительно связи C=N хиноидного ядра, и, как следствие, о низком значении барьера изомеризации. Но экспериментальный барьер *Z,E*-изомеризации (40–46 кДж/моль) был определен только на примере 2,6-ди-*трет*-бутил-N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов (1.26б, д, е) [93], а барьеры *Z,E*-изомеризации N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов не измерялись. Было высказано предположение, что *Z,E*-изомеризация N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов протекает по инверсионному механизму. Следует отметить, что в литературе также отсутствуют данные о сравнительном исследовании механизма *Z,E*-изомеризации N-ацетил- и N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов.

В работах [41, 42] на основании данных ЯМР ^{1}H и ^{13}C установлено, что протоны H^2, H^6 и H^3, H^5 N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензо-хининиминов (1.32, 1.33, 1.38б, в–1.40б, в) являются магнитно эквивалентными, а в их растворах протекает очень быстрый в шкале времени ЯМР процесс *Z,E*-изомеризации относительно связи C=N хининиминового фрагмента при значительном вкладе линейной структуры (переходное линейное состояние), в которой атом азота хининиминового ядра *sp*-гибридизован. На основании этого авторы делают вывод о значительном снижении барьера *Z,E*-изомеризации относительно связи C=N хининиминового фрагмента данных хинонмоноиминов и о том, что *Z,E*-изомеризация протекает путем инверсии атома азота. Но авторам не удалось получить экспериментальные значения барьеров *Z,E*-изомеризации N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохининиминов.

Для N-[арилсульфонилимино(фенил, метил)метил]-1,4-бензохинониминов (1.31–1.33, 1.38–1.40) за счет наличия второй группы C=N N-арилсульфонил(фенил, метил)имидоильного остатка было выявлено также наличие процесса *Z,E*-изомеризации относительно этой связи C=N [41, 42].

Температурные исследования, проведенные на примере N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинониминов (1.38а–в – 1.40а–в) показали, что в спектрах ЯМР ^{1}H данных хинонмоноиминов динамического процесса *Z,E*-изомеризации не наблюдается [42]. На основании спектральных данных был сделан вывод о том, что эти соединения в растворах существуют в виде одного более выгодного *E*-изомера (*транс*-расположение группы $ArSO_2$ относительно фенильного фрагмента). Других доказательств этого факта приведено не было.

Для N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинониминов (1.31–1.33) в растворах было выявлено наличие динамического процесса *Z,E*-изомеризации относительно связи C=N N-арилсульфонилметилимидоильного остатка (схема 1.5). При этом удалось определить экспериментальное значение барьера данного процесса $\Delta G^{\neq}_{298}$=64 кДж/моль. На основании данных спектров ЯМР ^{1}H был сделан вывод о том, что *E*-изомер является мажорным [41, 42].



E Z (1.5)

Таким образом, анализ литературных данных показал, что сведения о *Z,E*-изомеризации N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(фенил, метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов носят отрывочный характер, и комплексного сравнительного исследования всех возможных конформационных превращений в молекулах данных хинонмоноиминов не проводилось.

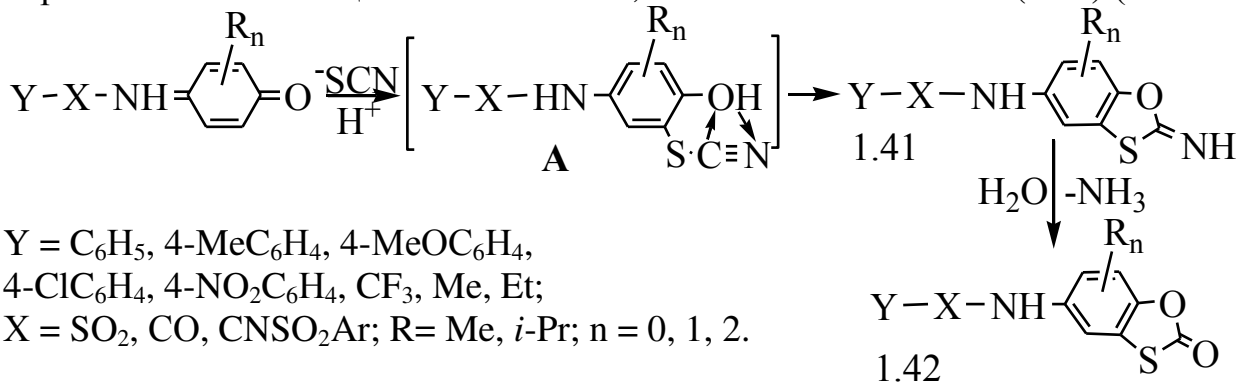
1.3 Реакционная способность N-ацил-, N-[арилсульфонилимино(фенил, метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов

1.3.1 Реакции с роданидом калия

Роданид-ион $[NCS]^-$ обладает двумя нуклеофильными центрами: атомом азота и атомом серы и является мягким нуклеофилом, при этом в результате нуклеофильного присоединения роданид-иона атомом азота образуются изотиоцианаты ($^-$NCS), а атомом серы – тиоцианаты ($^-$SCN) [94].

Ранее исследовано взаимодействие N-арил- [95], N-алкансульфонил-N'-алканоил- [96], N-арилсульфонил-, N-ароил-, N-[N-(арилсульфонил)-бензимидоил]- [97], N-арилсульфонил-N'-ароил- [98], N-алкил(трифторметил)-сульфонил- [99] и N-фенил(бензилиден, фенокси)ацетил- [100] 1,4-бензохинон-иминов с роданидом калия.

Согласно литературным данным все N-замещенные 1,4-бензохинонимины реагируют с роданидом калия на первой стадии реакции по схеме 1,4-присоединения. В случае N-ароил-, N-арилсульфонил-, N-[арилсульфонилимино-(арил)метил]- [97] и N-алкил(трифторметил)сульфонил- [99] 1,4-бензохинон-моноиминов вначале происходит присоединение роданид-иона атомом серы с образованием интермедиата (**A**). Затем в результате циклизации образуются 2-имино-1,3-бензоксатиолы (1.41), последующий гидролиз которых приводит к образованию N-замещенных 5-амино-1,3-бензоксатиол-2-онов (1.42) (схема 1.6).



(1.6)

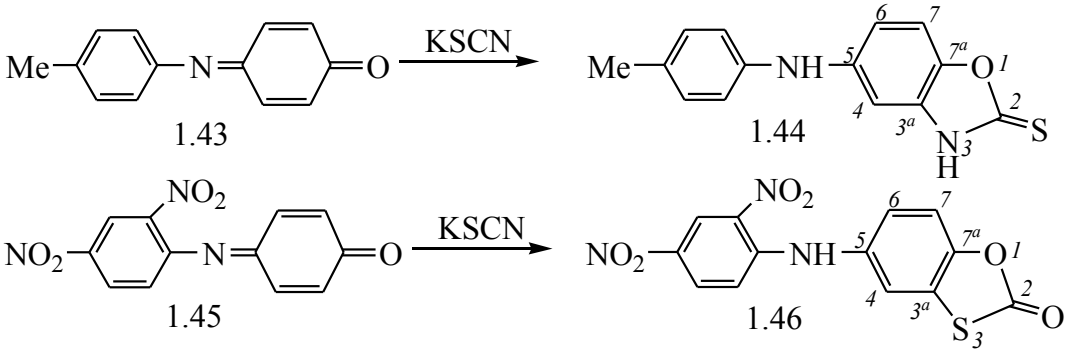
Y = C_6H_5, 4-MeC_6H_4, 4-$MeOC_6H_4$,
4-ClC_6H_4, 4-$NO_2C_6H_4$, CF_3, Me, Et;
X = SO_2, CO, $CNSO_2Ar$; R= Me, *i*-Pr; n = 0, 1, 2.

Продукт циклизации (1.41) – 2-имино-5-трифторметилсульфониламино-1,3-бензоксатиол удалось выделить только для N-трифторметилсульфонил-1,4-

бензохинонмоноимина, имеющего у атома азота сильный акцепторный заместитель – группу CF_3SO_2 [99], а продукты 1,4-присоединения – только при роданировании 1,4-бензохинондииминов [96, 98], имеющих более высокий ОВП, чем соответствующие 1,4-бензохинонмоноимины.

При роданировании 2,6-диалкилзамещенных N-арилсульфонил-, N-ароил-, N-[арилсульфонилимино(арил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов [97] происходил процесс восстановления хинонмоноиминов до соответствующих аминофенолов, что свидетельствует о региоспецифичности взаимодействия роданид-иона с данными 1,4-бензохинонмоноиминами по схеме 1,4-присоединения [97].

Реакция N-(4-метилфенил)-1,4-бензохинонмоноимина (1.43) с роданистым калием на первом этапе также протекает по схеме 1,4-присоединения, но не атомом серы, а атомом азота роданид-иона. Последующая циклизация продукта приводит к образованию 5-(4-метилфенил)амино-1,3-бензоксазол-2-тиона (1.44) (схема 1.7) [95]. Было высказано предположение, что присоединение роданид-иона атомом азота обусловлено высоким значением НСМО хинонмоноимина (1.43).

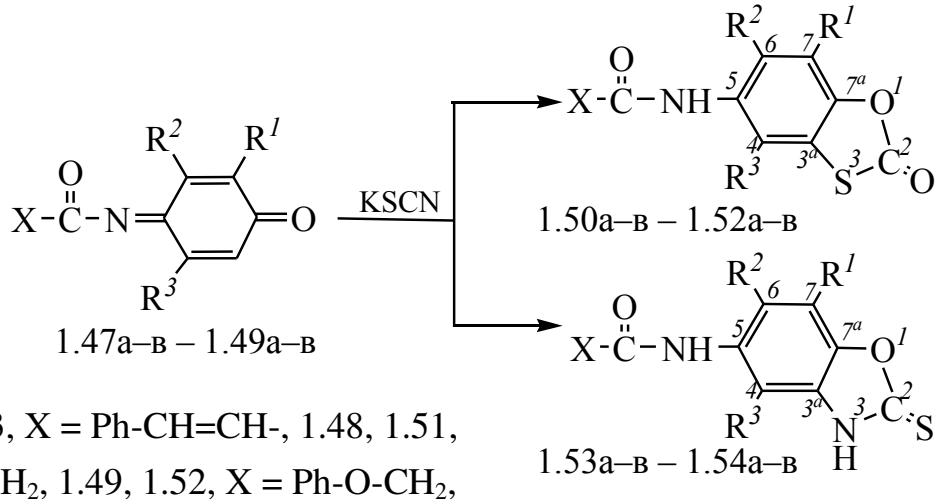


(1.7)

В работе [80] в результате роданирования N-(2,4-динитрофенил)-1,4-бензохинонмоноимина (1.45), имеющего самое низкое значение энергии НСМО среди N-арил-1,4-бензохинонмоноиминов, был выделен N-(2,4-динитрофенил)-5-амино-1,3-бензоксатиол-2-он (1.46) (схема 1.7), образующийся в результате циклизации продукта 1,4-присоединения атомом серы.

При роданировании N-фенил(бензилиден, фенокси)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов (1.47–1.49) также было обнаружено присоединение как атомом серы, так и атомом азота [100]. Причем, для N-фенил(бензилиден)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов (1.47, 1.48), имеющих более высокие значения энергии

НСМО, были получены смеси двух продуктов (1.50, 1.53) и (1.51, 1.54) (схема 1.8). И только в случае N-феноксиацетилпроизводных (1.49), имеющих более низкие значения энергии НСМО, были выделены исключительно соединения (1.52), образующиеся в результате циклизации продуктов 1,4-присоединения атомом серы. Наибольшее процентное содержание продуктов (1.53), образующихся через первоначальное присоединение роданид-иона атомом азота, было получено для N-бензилиденацетилпроизводных (1.47), имеющих наибольшее значение энергии НСМО среди этих трех классов хинонмоноиминов.



(1.8)

1.47, 1.50, 1.53, X = Ph-CH=CH-, 1.48, 1.51, 1.54, X = Ph-CH_2, 1.49, 1.52, X = Ph-O-CH_2, R^3=H, R^1=R^2=Me (а); R^2=H, R^1=R^3=Me (б); ^{1}=H, R^3=R^2=Me (в).

В работе [95] было высказано предположение, что направление роданирования N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов определяется энергией НСМО исходного хинонмоноимина, и при низких значениях энергии НСМО реакция протекает под орбитальным контролем, а при высоких – под зарядовым. В работах [80, 100] были получены подтверждения данного предположения, но присоединение роданид-иона атомом азота было обнаружено всего лишь на нескольких примерах.

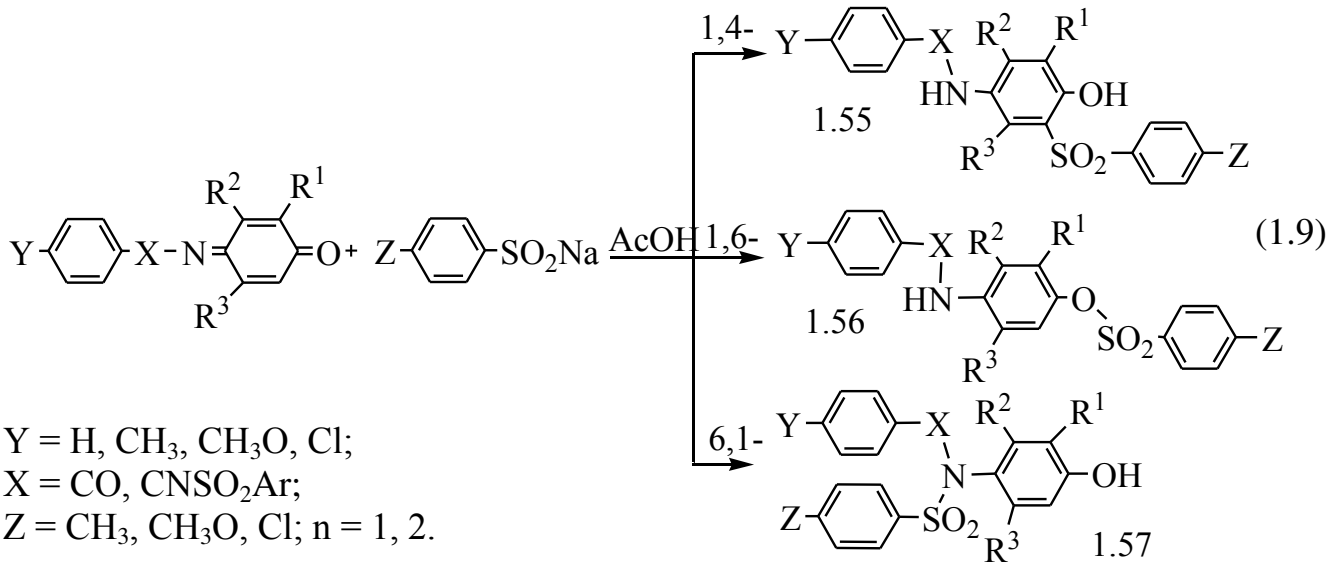
N-Ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины, роданирование которых ранее не исследовалось, можно рассматривать как аналоги N-ароил- и N-[арилсульфонилимино(арил)метил]производных, для которых ранее обнаружено присоединение роданид-иона только атомом серы [97, 80], и как аналоги N-фенилацетил-1,4-бензохинонмоноиминов, для которых обнаружено присоединение роданид-иона как атомом серы, так и атомом азота

[100]. В связи с этим необходимо определить энергию НСМО N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и выявить особенности их роданирования.

1.3.2 Реакции с арилсульфинатами натрия

Ранее исследовано взаимодействие N-арилсульфонил- [101–104], N-ароил-, N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]- [80, 105–107], N-ариламинокарбонил- [108], N-алкил(трифторметил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов [109–110] с арилсульфинатами натрия. В зависимости от строения исходного хинонмоноимина в результате реакции получены продукты 1,4-, 6,3-, 1,6- и 6,1-присоединения арилсульфината.

Для несимметрично замещенных в хиноидном ядре N-ароил- и N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохининиминов, имеющих свободное положение 2 и/или 6 хиноидного ядра, содержание продуктов 1,4-присоединения (1.55) в реакционной смеси было наибольшим – в зависимости от заместителя у атома азота их количество составляло от 55 до 100 % (схема 1.9, таблица 1.1)



(1.9)

Y = H, CH_3, CH_3O, Cl;
X = CO, $CNSO_2Ar$;
Z = CH_3, CH_3O, Cl; n = 1, 2.

В случае N-ароил-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов основными являются продукты присоединения по атому азота (1.57) (см. схему 1.9, табл. 1.1) [105], в то время как реакция N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-3,5-диметил-1,4-бензохининиминов с арилсульфинатами дает только продукты 1,6- (1.56) и

1,4- (1.55) присоединения, причем основными являются продукты 1,4-присодинения (см. схему 1.9, табл. 1.1).

Таблица 1.1

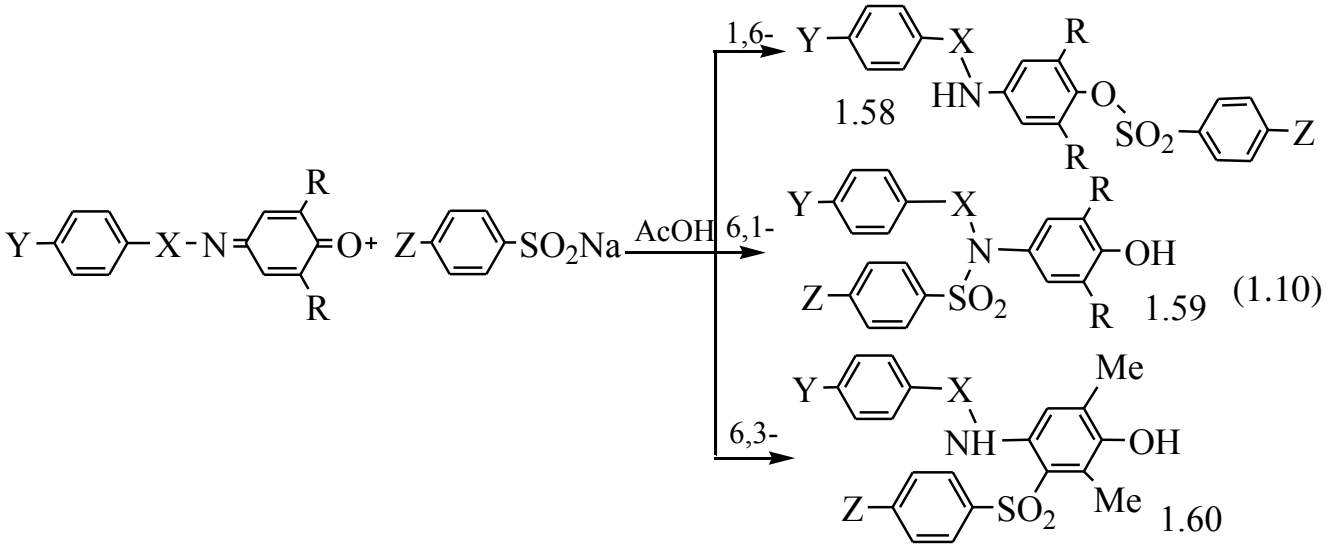
Процентное содержание продуктов взаимодействия N-ароил- и N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия (см. схему 1.9).

X	R^1	R^2	R^3	У	Z	Содержание продуктов присоединения по схемам, %		
						1,4-	1,6-	6,1-
CO	Me	Me	H	MeO	Me	80	13	7
$CNSO_2C_6H_4OMe$-4	Me	Me	H	H	Me	100	–	–
CO	Me	H	H	MeO	Me	86	14	–
$CNSO_2C_6H_4Me$-4	Me	H	H	H	MeO	58	42	–
CO	H	Me	H	Me	MeO	40	45	15
$CNSO_2C_6H_4Me$-4	H	Me	H	H	MeO	60	40	–
$CNSO_2C_6H_4Cl$-4	H	H	H	H	Me	55	45	–
CO	Me	H	Me	Me	MeO	76	20	4
$CNSO_2C_6H_4OMe$-4	Me	H	Me	H	MeO	78	22	-
CO	*i*-Pr	H	Me	Me	MeO	79	15	6
$CNSO_2C_6H_4OMe$-4	*i*-Pr	H	Me	H	MeO	71	29	-
CO	Me	H	*i*-Pr	Me	MeO	79	21	-
$CNSO_2C_6H_4OMe$-4	Me	H	*i*-Pr	H	MeO	73	27	-
CO	H	Me	Me	Me	Me	12	11	77
CO	H	Me	Me	Me	MeO	27	28	45
$CNSO_2C_6H_4Me$-4	H	Me	Me	H	MeO	81	19	-
$CNSO_2C_6H_4OMe$-4	H	Me	Me	H	MeO	90	10	-

Отсутствие продуктов присоединения по атому азота в случае N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-3,5-диметил-1,4-бензохинониминов авторы объясняют значительными стерическими препятствиями – наличием заместителей в положениях 3 и 5 хиноидного ядра и объемного заместителя $ArSO_2N$ у атома азота хиноидного ядра. При этом авторы не объяснили, почему в случае N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-3,5-диметилпроизводных ($X=CNSO_2Ar$) в

отличие от N-ароил-3,5-диметилпроизводных (X=CO) преобладают продукты 1,4-присоединения.

В результате реакции 2,6-диалкилзамещенных N-ароил- и N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия авторами работы [105] выделены продукты присоединения по атому кислорода (1.58) (схема 1,6-), по атому азота (1.59) (схема 6,1-) и продукты 6,3-присоединения (1.60) (схема 1.10, таблица 1.2). Характерным является увеличение процентного содержания продуктов присоединения по атому кислорода (схема 1,6-) в ряду заместителей в хиноидном ядре Me–*i*-Pr–*t*-Bu несмотря на увеличение стерических препятствий со стороны этих заместителей в случае N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов, и уменьшение продуктов 1,6-присоединения в этом же ряду для N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов. Объяснения данного факта авторы не привели.



Y = H, CH_3, CH_3O, Cl; X = CO, $CNSO_2Ar$; Z = CH_3, CH_3O, Cl; R=Me, *i*-Pr, *t*-Bu.

Следует отметить, что стройной теории, объясняющей всё многообразие продуктов присоединения арилсульфинатов натрия к различным N-замещенным 1,4-бензохинонмоноиминам до сих пор не существует. Разные авторы предлагают различные объяснения отдельных направлений.

На основании данных эксперимента в работах [103, 104, 111] было высказано предположение, что присоединение арилсульфинат-иона к N-замещенным 1,4-бензохинониминам протекает по ион-радикальному механизму.

В пользу этого свидетельствовало зафиксированное методом ЭПР образование в ходе реакции анион-радикальных частиц [104].

Таблица 1.2

Процентное содержание продуктов взаимодействия 2,6-диметилпроизводных N-ароил- и N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия (см. схему 1.10).

X	R	У	Z	Содержание продуктов присоединения по схемам, %		
				1,6-	6,1-	6,3-
CO	Me	Me	MeO	52	14	34
CO	Me	MeO	Me	63	11	27
$CNSO_2C_6H_4Me$-4	Me	H	MeO	95	-	5
$CNSO_2C_6H_4OMe$-4	Me	H	Me	89	-	11
CO	*i*-Pr	Me	MeO	69	31	-
CO	*i*-Pr	MeO	Me	71	29	-
$CNSO_2C_6H_4Me$-4	*i*-Pr	H	MeO	89	11	-
$CNSO_2C_6H_4OMe$-4	*i*-Pr	H	Me	84	16	-
CO	*t*-Bu	Me	MeO	87	13	-
CO	*t*-Bu	Cl	MeO	77	23	-
$CNSO_2C_6H_4Me$-4	*t*-Bu	H	MeO	65	35	-
$CNSO_2C_6H_4OMe$-4	*t*-Bu	H	Me	60	40	-

В работах [109, 110] на примере N-алкил(трифторметил)сульфонил-1,4-бензохинониминов с помощью квантово-химических расчетов было показано, что усиление акцепторных свойств заместителя у атома азота способствует более предпочтительному протеканию 1,4-присоединения за счет большего акцепторного влияния на двойные связи хиноидного ядра. При этом присоединение протекает по ионному механизму при зарядовом контроле.

В работе [80] было высказано предположение, что направление реакции 1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия связано с ОВП и энергией НСМО исходного хинонмоноимина, но при этом не учитывалось различное акцепторное влияние заместителя у атома азота на двойные связи хиноидного

ядра, что согласно данным работ [109, 110] играет немаловажную роль в данном процессе.

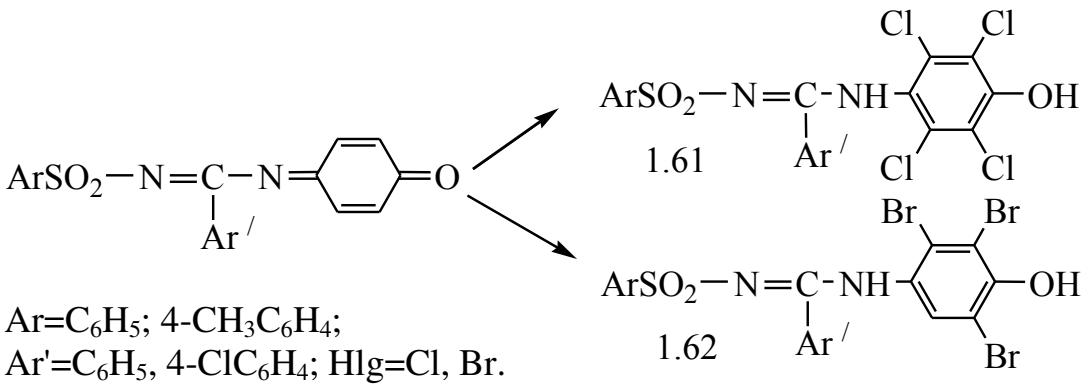
Кроме того, следует отметить, что исследование взаимодействия N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия, которое ранее не проводилось, позволило бы более четко выявить влияние различных структурных элементов заместителя у атома азота 1,4-бензохинонмоноиминов (Me или Ph, O или $ArSO_2N$) на ход данного процесса.

1.3.3 Гидрогалогенирование

Ранее исследовано гидрогалогенирование N-арил- [112–117], N-арилсульфонил- [66, 118, 119,120], N-ароил- [79, 121, 122], N-ацетил- [22] и некоторых N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов [123]. Присоединение атома галогена к хинонмоноиминам, имеющим свободное положение 2 и/или 6 хиноидного ядра, в большинстве случаев идет по схеме 1,4-присоединения [22, 66, 79, 118, 119–123]. Для 2,6-диметилзамещенных производных характерно 6,3-присоединение [22, 79, 122, 123], а для N-арил-1,4-бензохинонмоноиминов в зависимости от заместителя в *пара*-положении арильного фрагмента получены продукты как 1,4-, так и 6,3-присоединения [112–117].

В результате последовательного гидрогалогенирования–окисления–гидрогалогенирования в зависимости от заместителя у атома азота, заместителей в хиноидном ядре и объема самого галогена получены продукты разной степени гидрогалогенирования.

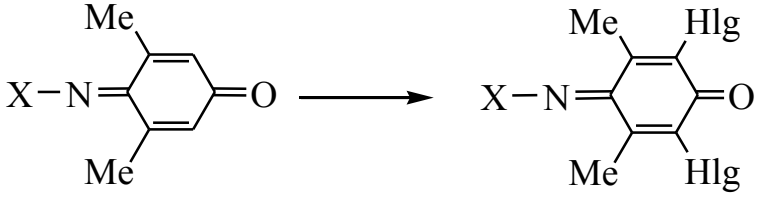
В случае незамещенных в хиноидном ядре N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов получены 4-амино-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-2,3,5,6-тетрахлорфенолы (1.61) и 4-амино-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-2,3,6-трибромфенолы (1.62) [123] (схема 1.11), в то время как для N-арилсульфонил-1,4-бензохининиминов удалось ввести в хиноидное ядро только три атома хлора [119] и два атома брома [120].



(1.11)

Ar=C_6H_5; 4-$CH_3C_6H_4$;
Ar'=C_6H_5, 4-ClC_6H_4; Hlg=Cl, Br.

В случае 3,5-диметилзамещенных N-ароил- [79, 122], N-ацетил- [22] и N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов [42, 123] получены продукты последовательного 1,4-присоединения двух молекул галогеноводорода (схема 1.12).



(1.12)

X=ArCO, CH_3CO, $ArSO_2N(Ph)C$: Ar=C_6H_5, 4-$CH_3C_6H_4$, 4-BrC_6H_4; Hlg=Cl, Br.

Для 2,6-диметилпроизводных N-ароил- [79, 122], N-ацетил- [22] и N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов [42, 123] были выделены продукты 6,3-присоединения только одной молекулы хлороводорода для N-ароилпроизводных [79, 122] и продукты последовательного 6,3-присоединения двух молекул хлороводорода – для N-[арилсульфонилимино-(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов [42, 123]. Объяснения такого отличия авторы не привели.

Следует отметить, что до конца так и не установлен механизм гидрогалогенирования N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов. В работе [111] на основании кинетических исследований установлено, что гидрохлорирование хиноидного ядра протекает по ион-радикальному механизму, но исследования проводились на примере дииминов, которые имею значительно более высокие значения ОВП, чем моноимины, что неизбежно сказывается на их реакционной способности.

В работе [123] на основании квантово-химических расчетов, выполненных полуэмпирическим методом PM3, было высказано предположение, что

гидрогалогенирование незамещенных в хиноидном ядре N-ацетил- и N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов может протекать как по схеме 1,4-присоединения, так и 6,3-присоединения, но экспериментального подтверждения данный факт так и не получил – гидрогалогенирование данных соединений еще не исследовалось.

В работе [79] на основании результатов гидрогалогенирования N-ароил-3-метил-1,4-бензохинонмоноиминов в различных растворителях, при различных температурных режимах было высказано предположение, что их гидрохлорирование протекает по ионному механизму, а гидробромирование – с определенным вкладом радикального механизма, но доказательств данных механизмов представлено не было.

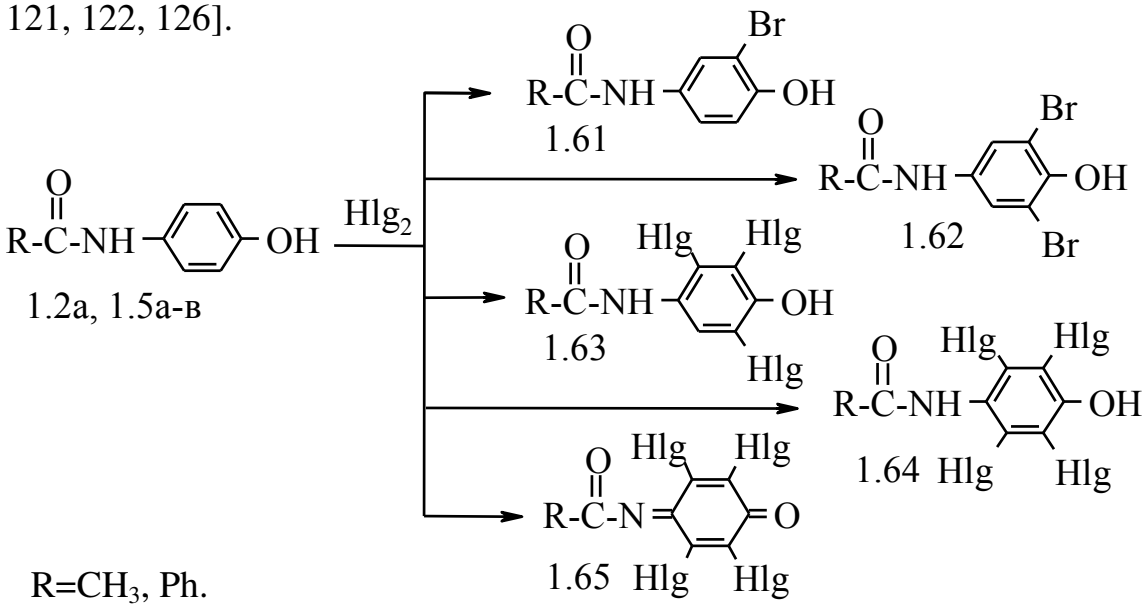
Также следует отметить, что гидрогалогенирование N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов ранее не исследовалось, и не проводилось сравнительного анализа гидрогалогенирования N-ацетил-, N-ароил-, N-[арилсульфонилимино(фенил, метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов: не изучено, каким образом различные структурные элементы данных хинонмоноиминов [группы $C{=}NSO_2Ar$ или C=O, C(Ph) или C(Me)] влияют на ход и возможность гидрогалогенирования.

1.3.3 Галогенирование

Ранее изучено галогенирование незамещенных в хиноидном ядре 4-ацетиламинофенола (1.2а) [124] и 4-ароиламинофенолов (1.5а–в) [42, 125]. Галогенирование соответствующих хинонмоноиминов не исследовалось ввиду их неустойчивости и невозможности выделения в кристаллическом виде. В результате в зависимости от условий проведения реакций получены продукты, содержащие 3 (1.63) и 4 (1.64, 1.65) атома хлора и от 1 (1.61) до 4 (1.64, 1.65) атомов брома (схема 1.13).

В результате галогенирования алкилзамещенных в хиноидном ядре 4-ароиламинофенолов (1.6–1.15) и соответствующих N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов (1.17–1.26) получены продукты различной степени галогенирования:

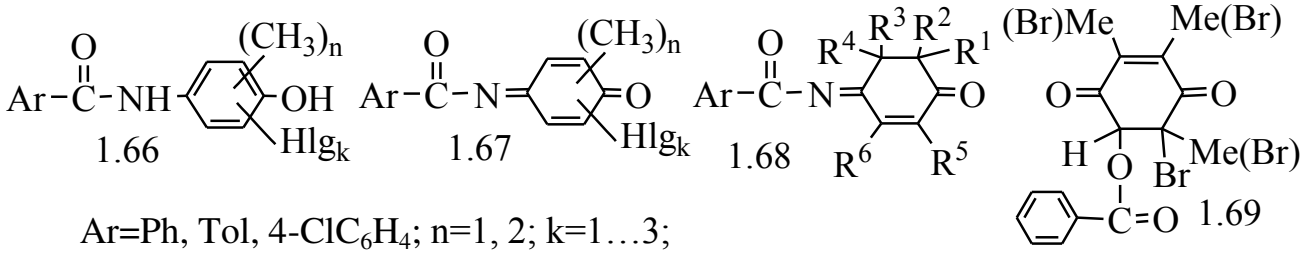
аминофенолы (1.66) и хинонмоноимины (1.67), содержащие от 1 до 3 атомов галогена, циклогексеновые структуры (1.68), содержащие до 5 атомов галогена [79, 121, 122, 126].



(1.13)

R=CH_3, Ph.

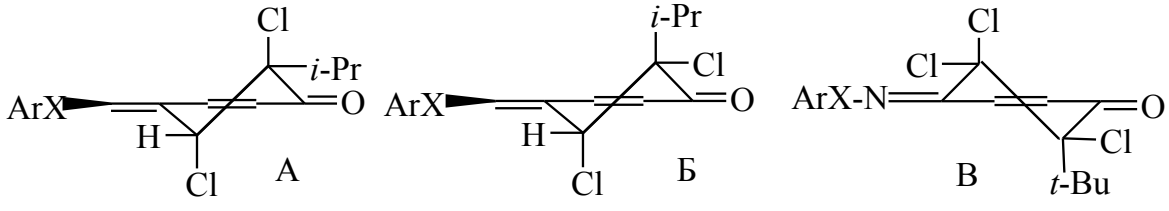
При галогенировании N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов (1.17–1.26) и их восстановленных форм (1.6–1.15) впервые было обнаружено галогенирование метильных групп хиноидного ядра – получены продукты, содержащие группу CH_2Hlg, а при бромировании при температуре 70 °С в смеси ДМФА–CH_3CO_2H при соотношении исходное вещество–бром, 1:10, был выделен 5-бензоилокси-2-циклогексен-1,4-дион (1.69) [79].



Ar=Ph, Tol, 4-ClC_6H_4; n=1, 2; k=1…3;

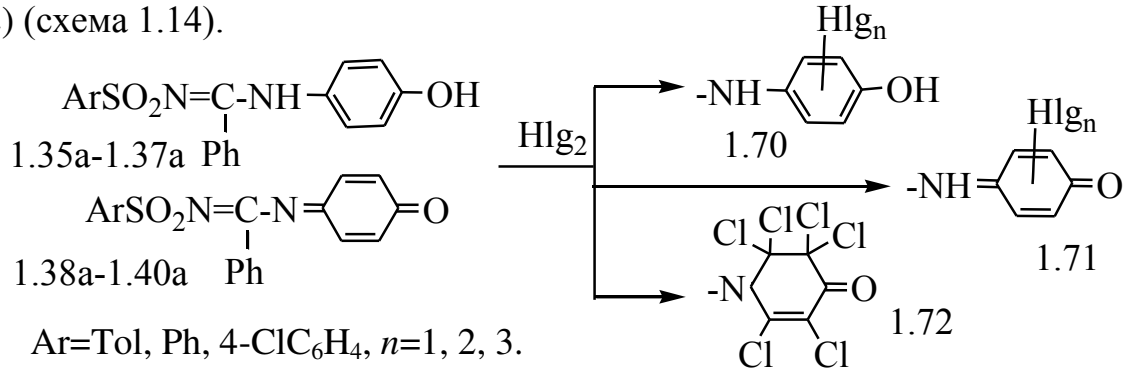
R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6=H, Me, Hlg.

В результате галогенирования N-ароил(арилсульфонил)-2,6-диизопропил-(2,6-ди-*трет*-бутил)-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм авторам работ [79, 127, 128] удалось выделить пространственные изомеры, образующиеся в результате присоединения молекулы хлора к двойной связи исходного хинонмоноимина.



На основании строения продуктов галогенирования и квантово-химических расчетов в работе [79] были установлены основные закономерности и принципиальные схемы постадийного галогенирования N-ароил-1,4-бензохинон-моноиминов, отличительной особенностью которых является последовательное присоединение галогенов с последующим дегидрогалогенированием. Было установлено, что галогенирование N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов идет по механизму электрофильного присоединения. Присоединение галогенов к пространственно-незатруднённым в хиноидном ядре хинонмоноиминам осуществляется *транс*-стереоспецифично, с увеличением объёма заместителей реакция становится стереоселективной, а в случае 2,6-ди-*трет*-бутил *n*-хинонмоноиминов – *цис*-стереоспецифичной.

В работах [42, 129, 130] в результате галогенирования N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинониминов (1.38а–1.40а) и их восстановленных форм (1.35а–1.37а) в зависимости от условий проведения реакций получены продукты с различным содержанием атомов галогена (1.70–1.72) (схема 1.14).



(1.14)

Ar=Tol, Ph, 4-ClC_6H_4, *n*=1, 2, 3.

На основании экспериментальных данных авторы делают вывод о том, что при галогенировании хинониминов (1.38а–1.40а) и аминофенолов (1.35а–1.37а) одной из доминирующих стадий является образование полухиноидных структур, полученных в результате присоединения молекулы Hlg_2 по C=C связи хиноидного ядра, которые в дальнейшем подвергаются прототропной перегруппировке с образованием 4-аминофенолов (1.70) содержащих 3 атома галогена (схема 1.14, n=3). Последние являются наиболее часто образующимися продуктами в процессе галогенирования.

Таким образом, ранее подробно исследовано галогенирование N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов и отдельных представителей N-ацетил- и N-

[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов, установлены основные закономерности присоединения галогенов к данным классам хинонмоноиминов. Следует отметить, что галогенирование алкилзамещенных в хиноидном ядре N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов ранее не изучалось, сравнительного анализа процессов галогенирования N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(фенил, метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов не проводилось.

Анализ литературных источников позволяет сделать следующее заключение:

1. Ранее синтезированы различные N-ароил- и N-[арилсульфонилимино-(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины и только отдельные представители N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов. Для некоторых представителей из них установлены спектральные, структурные особенности, но данные носят разрозненный несистематизированный характер.

2. Подробно изучена реакционная способность N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов по отношению к роданиду калия, арилсульфинатам натрия, галогеноводородам, галогенам, N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов – по отношению к S-нуклеофилам, N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов – по отношению к роданиду калия и арилсульфинатам натрия. Реакционная способность N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов практически не исследована.

3. Сравнение реакционной способности N-ацил- и N-[арилсульфонил-имино(фенил, метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов по отношению к различным нуклеофилам не проводилось.

В связи с этим мы считаем необходимым:

- синтезировать новые представители N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов, оптимизировать методики их синтеза;
- выявить структурные особенности N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и про-

вести их сравнительный анализ;

- провести спектральные исследования N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов, установить механизм их *Z*,*E*-изомеризации и выявить влияние структурных элементов хинонмоноиминов на барьер *Z*,*E*-изомеризации;
- провести реакции N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия, арилсульфинатами натрия, галогеноводородами, галогенами, выявить особенности их реакционной способности по отношению к данным нуклеофилам;
- установить влияние природы и акцепторных свойств заместителя у атома Нитрогена N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов на их реакционную способность.

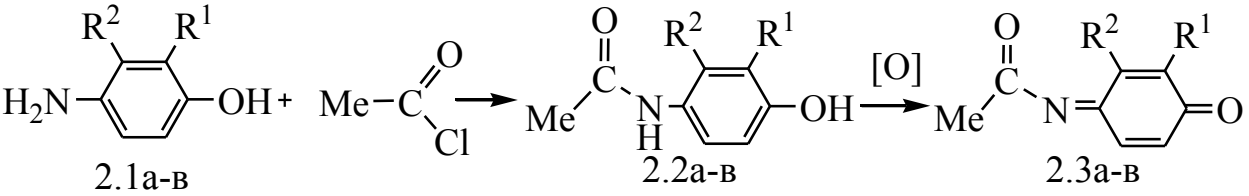
РАЗДЕЛ 2 СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ N-АЦИЛ- И N-[АРИЛСУЛЬФОНИЛИМИНО(МЕТИЛ, ФЕНИЛ)МЕТИЛ]-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ

2.1. Синтез и спектральные исследования N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов

Наиболее распространённым методом синтеза N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов является окисление соответствующих 4-аминофенолов [22, 54, 64, 70]. Последние согласно литературным данным могут быть получены в результате реакции 4-аминофенола с уксусным ангидридом [22, 62, 63] или хлорангидридом уксусной кислоты [22].

В настоящей работе синтезированы новые алкилзамещенные в хиноидном ядре 4-ацетиламино-2-метил-(3-метил, 2,3-диметил, 2,5-диметил, 6-изопропил-3-метил, 5-изопропил-2-метил)фенолы и соответствующие им 1,4-бензохинонмоноимины.

В результате реакции 2(3)-метил- (2.1а, б) и 2,3-диметил- (2.1в) 4-аминофенолов с хлорангидридом уксусной кислоты в смеси ДМФА–AcOH 1:3 в присутствии ацетата натрия по методике, описанной в работе [77], синтезированы 4-ацетиламино-2(3)-метилфенолы (2.2а, б) и 4-ацетиламино-2,3-диметилфенол (2.2в) (схема 2.1, приложение А.1).



(2.1)

R^1=Me, R^2=H (а); R^2=Me, R^1=H (б); R^1=R^2=Me (в).

Окисление 4-ацетиламинофенолов (2.2а–в) оксидом серебра в хлороформе привело к образованию N-ацетил-2(3)-метил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3а, б) и N-ацетил-2,3-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (2.3в) (схема 2.1).

N-Ацетил-2-метил-1,4-бензохинонмоноимин (2.3а) был получен только в растворе хлороформа – выделить его в кристаллическом виде не удалось. Образование хинонмоноимина (2.3а) было доказано с помощью ТСХ и ИК-

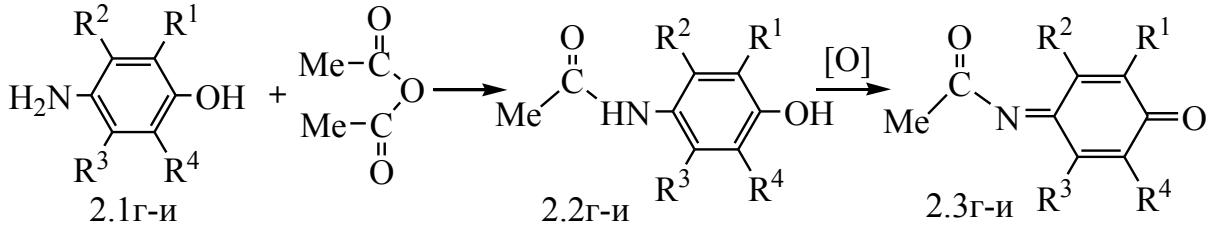
спектроскопии. В ИК спектре наблюдалось поглощение, характерное для групп C=O, C=N (1650, 1580 $см^{-1}$), и отсутствовало поглощение в области 3200–3500 $см^{-1}$, характерной для групп NH, OH.

Строение выделенных в кристаллическом виде 3-метил- (2.3б) и 2,3-диметил- (2.3в) N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов установлено на основании данных ИК-, ЯМР ^{1}H спектроскопии (см. приложение Б.1) и данных элементного анализа (см. приложение А.1).

В спектре ЯМР ^{1}H N-ацетил-3-метил-1,4-бензохинонмоноимина (2.3б) присутствует дублет квартета H^2 при 6.54 м.д., дублет протона H^5 при 6.89 м.д. и дублет дублетов протона H^6 при 6.50–6.51 м.д. В спектре ЯМР ^{1}H N-ацетил-2,3-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (2.3в) присутствуют два дублета протонов при 6.54 (H^5) и 6.81 (H^6) м.д.

Попытка получить 2(3)-метил- (2.2а, б) и 2,3-диметил- (2.2в) 4-ацетиламинофенолы в результате реакции 4-аминофенолов (2.1а–в) с уксусным ангидридом в водном растворе при температуре 80–90^{o}C по методике [63] оказалась неуспешной – образовывались некристаллизующиеся масла.

Для 2,5-диметил-(3-метил-6-изопропил-, 2-метил-5-изопропил-)- (2.2г–е), 2,6(3,5)-диметил- (2.2ж, з) и 2,6-диизопропил- (2.2и) 4-ацетиламинофенолов более приемлемым является синтез на основе 2,5(2,6-, 3,5-)-диалкил-4-аминофенолов (2.1г–и) и уксусного ангидрида в водном растворе – получены более чистые целевые соединения с бóльшим выходом (30–51%) по сравнению с методом синтеза данных аминофенолов на основе хлорангидрида уксусной кислоты (28–39%) (схема 2.2).



(2.2)

R^1=R^3=Me, R^2=R^4=H (г); R^3=Me, R^1=*i*-Pr, R^2=R^4=H (д); R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=R^4=H (е); R^1=R^4=Me, R^2=R^3=H (ж); R^2=R^3=Me, R^1=R^4=H (з); R^1=R^4=*i*-Pr, R^2=R^3=H (и).

С целью получения N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов окисление 4-ацетиламинофенолов (2.2г, ж, з) проводили оксидом серебра (I) в хлороформе по методике [131]. Применение для этих целей тетраацетата свинца приводило к

неудовлетворительным результатам. 4-Ацетиламино-3-метил-6-изопропил- (2.2д) и 4-ацетиламино-2,6-диизопропилфенолы (2.2и) окисляли толилйодозо-диацетатом в бензоле по методике, описанной в работе [67]. При попытке использования оксида серебра или тетраацетата свинца образовывались некристаллизующиеся масла. 4-Ацетиламино-2-метил-5-изопропилфенол (2.2е) окисляли тетраацетатом свинца в ледяной уксусной кислоте с последующим осаждением реакционной массы водой по методике [77].

N-Ацетил-2,6(3,5)-диметил-1,4-бензохинонмоноимины (2.3ж, з) ранее были получены окислением 4-аминофенолов (2.2ж, з) тетраацетатом свинца в сухом этилацетате [22]. Эксперимент показал, что использование в качестве окислителя оксида серебра в хлороформе позволяет получить хинонмоноимины (2.3ж, з) с более высоким выходом.

В спектрах ЯМР ^{1}H N-ацетил-2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3г–е) присутствуют соответствующие сигналы протонов H^3 (6.53–6.67 м.д.) и H^6 (6.49–6.66 м.д.), синглет протонов группы MeCO (2.31–2.32 м.д.) и сигналы протонов групп Me и *i*-Pr: 2 дублета протонов групп 2,5-Me при 2.00 и 2.13 м.д. (2.3г); дублет протонов группы 3-Me при 2.13 м.д. (2.2д) и 2-Me при 2.01 м.д. (2.2е), мультиплет протона группы CH при 3.01–3.09 м.д. (2.2д) и 3.14–3.23 м.д. (2.2е) и дублет протонов метильных групп изопропильной группы при 1.10 м.д. (2.2д) и 1.19 м.д. (2.2е).

Характерной особенностью спектра ЯМР ^{1}H N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (2.3з) является наличие синглета протонов $H^{2,6}$ хиноидного ядра при 6.44 м.д. и синглета протонов групп 3,5-Me при 2.11 м.д. Сигналы атомов $H^{3,5}$ и протонов групп 2,6-Me хиноидного ядра 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (2.3ж) также проявляются в виде синглетов при 6.75 и 2.05 м.д., соответственно. Данный факт свидетельствует о наличии в растворах данных соединений быстрого в шкале времени ЯМР процесса *Z,E*-изомеризации относительно связи C=N хиноидного ядра, и, как следствие, о низком значении барьера изомеризации [93]. Ранее подобное явление наблюдалось в спектрах N-ароил-2,6(3,5)-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов [122], которые являются аналогами хинонмоноиминов (2.3ж, з). Следует отметить, что экспериментальное определение барьера изомеризации для хинонмоноиминов, содержащих у атома

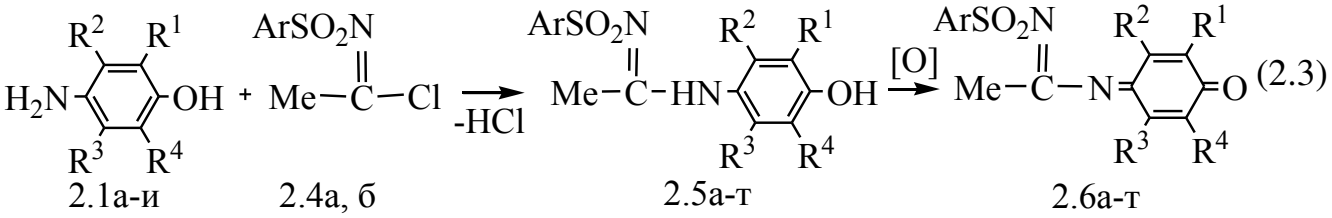
азота группу C=O, ранее было выполнено только примере 2,6-ди-*трет*-бутил-N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов (1.26б, д, е) и составляло 40–46 кДж/моль [93].

Таким образом, установлено, что для синтеза 2(3)-метил- и 2,3-диметил-4-ацетиламинофенолов (2.2а–в) наиболее подходит метод на основе хлорангидрида уксусной кислоты, в случае диалкилзамещенных 4-аминофенолов (2.2г–и) более подходящим является уксусный ангидрид. Подбор окислителя при получении соответствующих N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3а–и) необходимо проводить в каждом случае индивидуально.

2.2. Синтез и спектральные исследования N-[арилсульфонилимино-(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов

Ранее синтезированы только незамещенные в хиноидном ядре и 2,6(3,5)-диметил-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины.

В данной работе новые алкилзамещенные в хиноидном ядре 4-амино-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]фенолы (2.5а–т) синтезированы в результате реакции 4-аминофенолов (2.1а–и) с N-арилсульфонилимино(метил)-метилхлоридами (2.4а, б) в смеси ДМФА – AcOH 1:3, в присутствии безводного ацетата натрия по методике, описанной в работе [77] (схема 2.3).



2.1а-и 2.4а, б 2.5а-т 2.6а-т

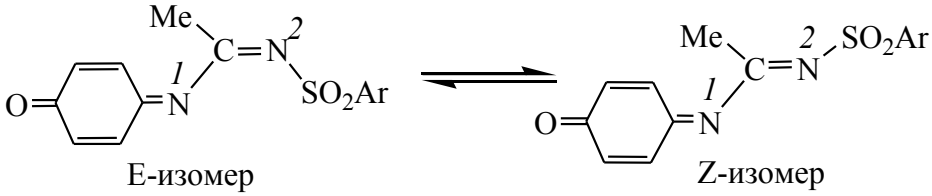
2.4: Ar=4-$CH_3C_6H_4$ (а), 4-ClC_6H_4 (б); **2.5**, **2.6**: Ar=4-$CH_3C_6H_4$ (а, в, д, ж, и, л, н, п, с), 4-ClC_6H_4 (б, г, е, з, к, м, о, р, т); R^1=Me, R^2=R^3=R^4=H (а, б); R^2=Me, R^1=R^3=R^4=H (в,г); R^1=R^2=Me, R^3=R^4=H (д, е);R^1=R^3=Me, R^2=R^4=H (ж, з); R^3=Me, R^1=*i*-Pr, R^2=R^4=H (и, к); R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=R^4=H (л, м); R^1=R^4=Me, R^2=R^3=H (н, о); R^2=R^3=Me, R^1=R^4=H (п, р); R^1=R^4=*i*-Pr, R^2=R^3=H (с, т).

В результате окисления 4-амино-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-фенолов (2.5а–т) тетраацетатом свинца в ледяной уксусной кислоте выделены N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины (2.6а–т) (схема 2.3). Использование других окислителей приводило к неудовлетворительным результатам – в результате окисления 4-аминофенолов (2.5а–т) оксидом серебра в

хлороформе или толилйодозодиацетатом в бензоле образовывались некристаллизующиеся масла с большим содержанием примесей.

Таким образом, наиболее подходящим методом получения бензохинонмоноиминов (2.6а–т), независимо от заместителей в хиноидном ядре, является окисление 4-аминофенолов (2.5а–т) тетраацетатом свинца в ледяной уксусной кислоте, который дает достаточно чистые продукты с хорошим выходом (приложение А.2).

Характерной особенностью спектров ЯМР ^{1}H хинонмоноиминов (2.6а–о, с, т) является наличие двойного набора сигналов. Ранее установлено, что N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины имеют два центра изомеризации и одновременно или последовательно независимо друг от друга в них может реализовываться два процесса – быстрый в шкале времени ЯМР процесс *Z,E*-изомеризации (топомеризация) хининиминного атома азота N^1 и *Z,E*-изомеризация атома азота N^2 [41, 42]. В спектрах ЯМР ^{1}H при комнатной температуре проявляется только второй вид изомерии, для которого *E*-изомер является термодинамически более выгодным [42], поэтому для хинонмоноиминов (2.6а–м, о, с, т) его содержание составляет от 73 до 79% (см. прилож. Б.2).



В спектре ЯМР ^{1}H 3,5-диметил-N-[тозилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимина (2.6п), как и в спектре синтезированного ранее 3,5-диметил-N-[(4-хлорфенил)сульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимина (2.6р) [41], присутствует только один изомер, а сигнал протонов группы –C(Me)=N^2– проявляется в виде уширенного синглета. Ранее высказано предположение, что и *Z,E*-изомеризация хининиминного атома азота N^1 и *Z,E*-изомеризация атома азота N^2 протекают по инверсионному механизму [41, 42], для которого характерно снижение барьера *Z,E*-изомеризации при увеличении эффективного объема заместителя у атома углерода соответствующей связи C=N. Наличие заместителей в положения 3 и 5 хиноидного ядра увеличивает суммарный объем заместителя у атома углерода связи $C=N^2$. Это приводит к

снижению величины барьера *Z,E*-изомеризации атома N^2 и к тому, что при комнатной температуре в спектрах ЯМР ^1H данных хинонмоноиминов о наличии динамического процесса *Z,E*-изомеризации можно судить по значительному уширению синглета протонов группы –C(Me)=N^2–. В спектрах ЯМР ^1H 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6п, р), измеренных при понижении температуры, вначале происходит значительное уширение всех сигналов, а затем их раздвоение, что также свидетельствует о низком значении барьера *Z,E*-изомеризации атома азота N^2 в хинонмоноиминах (2.6п, р).

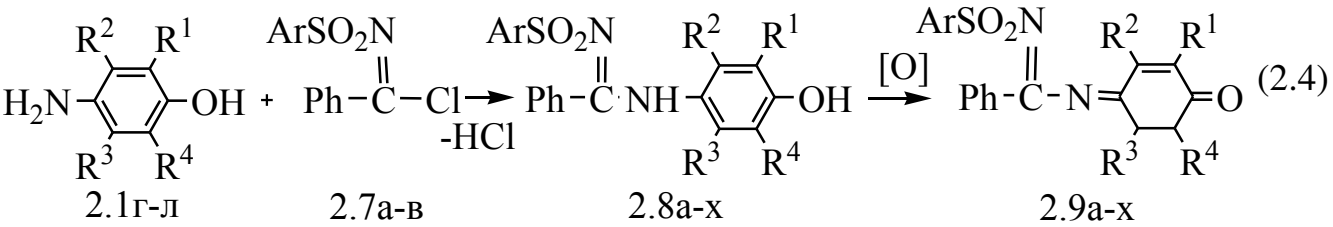
Z,E-Изомеризация атома азота N^2 проявляется также и в спектрах ЯМР ^1H аминофенолов (2.5а–т), причем содержание *Z*-изомера по сравнению с хинонмоноиминами (2.6а–т) значительно снижается и составляет от 5 до 14 % (см. прилож. Б.2). Следует отметить, что наименьшее содержание *Z*-изомера (5–6%) наблюдается в аминофенолах (2.5б, н, о), у которых отсутствуют заместители в положениях 3 и 5 аминофенольного ядра, что приводит к уменьшению эффективного объема заместителя у атома углерода связи C=N^2, и, как следствие, к увеличению процентного содержания *E*-изомера.

2.3. Синтез и спектральные исследования N-[арилсульфонилимино(фенил)-метил]-1,4-бензохинонмоноиминов

Ранее синтезированы незамещенный в хиноидном ядре и 2,6(3,5)-диметил-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины [41, 42], а также хинонмоноимины с алкильными заместителями [80], но особенности спектральных характеристик последних не изучались.

С целью выявления наиболее приемлемого метода получения N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-4-аминофенолов (2.8а–х) мы повторили их синтез на основе 4-аминофенолов (2.1г–л) и N-арилсульфонилимино(фенил)метилхлоридов (2.7а–в) (схема 2.4) в смеси ДМФА–AcOH 1:3, в присутствии безводного ацетата натрия по методике [41, 80], а также проверили эффективность данной реакции в диэтиловом эфире в присутствии триэтиламина и в пиридине. Эксперимент показал, что смесь ДМФА–AcOH 1:3, является наиболее подходящей средой, так как при этом получаются наиболее чистые продукты с большим выходом, не требующие многократных

перекристаллизаций (приложение А.3).



(2.4)

2.1: R^1=R^4=*t*-Bu, R^2=R^3=H (к); R^1=R^2=R^3=R^4=H (л); **2.7**: Ar=C_6H_5 (а), 4-$CH_3C_6H_4$ (б), 4-ClC_6H_4 (в); **2.8**, **2.9**: Ar=C_6H_5 (а, г, ж, р–т, ф), 4-$CH_3C_6H_4$ (б, д, з, к, м, о, п), 4-ClC_6H_4 (в, е, и, л, н, у, х); R^1=R^3=Me, R^2=R^4=H (а-в); R^3=Me, R^1=*i*-Pr, R^2=R^4=H (г-е); R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=R^4=H (ж-и); R^1=R^4=Me, R^2=R^3=H (к, л, р); R^2=R^3=Me, R^1=R^4=H (м, н, с); R^1=R^4=*i*-Pr, R^2=R^3=H (о, у, ф); R^1=R^4=*t*-Bu, R^2=R^3=H (п, х); R^1=R^2=R^3=R^4=H (т).

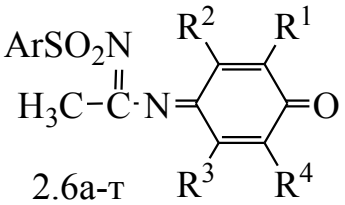
Бензохинонмоноимины (2.9а–х) синтезированы окислением 4-аминофенолов (2.8а–х) тетраацетатом свинца в уксусной кислоте, так как другие окислители (оксид серебра (I), оксид марганца) не давали положительных результатов.

Соединения (2.8а, б, д, з, к–т, 2.9а, б, д, з, к–т) идентичны синтезированным ранее [41, 42, 80], а соединения (2.8в, г, е, ж, и, у–х, 2.9в, г, е, ж, и, у–х) синтезированы нами впервые.

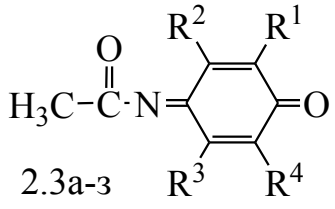
Характерной особенностью спектров ЯМР ^{1}H 2,5-диалкил- (2.9а–и), 2,6-диметил- (2.9к, л, р) и 3,5-диметил- (2.9м, н, с) N-[арилсульфонилимино(фенил)-метил]-1,4-бензохинонмоноиминов является в отличие от N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6а–т), присутствие только одного набора сигналов. Это обусловлено сравнимыми и большими объёмами заместителей у иминного атома углерода связи C=N^2, что в соответствии с выше сказанным приводит к снижению барьера инверсии атома N^2. Характерной особенностью спектров ЯМР ^{1}H 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9к, л, р) является наличие синглетов протонов $H^{3,5}$ хиноидного ядра в интервале 6.73–6.74 м.д. и синглетов протонов групп 2,6-Me в области 2.05–2.07 м.д. Сигналы протонов $H^{2,6}$ и протонов групп 3,5-Me хиноидного ядра 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9м, н, с) также проявляются в виде синглетов в интервале 6.49–6.51 и 2.08–2.10 м.д., соответственно.

2.4. Спектральные и структурные особенности N-ацил-, N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов

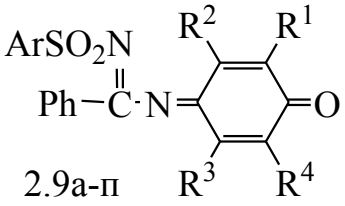
Как уже отмечалось ранее, синтезированные в настоящей работе N-ацетил- (2.3), N-[арилсульфонилимино(метил)метил]- (2.6) и синтезированные ранее N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]- (2.9) [42, 80] и N-ароил- (2.10) [79, 121, 122] 1,4-бензохинонмоноимины являются структурными аналогами. Хинонмоноимины (2.6, 2.9) можно рассматривать как аналоги хинонмоноиминов (2.3, 2.10), в которых атомы O фрагмента $CH_3C{=}O$ (PhC=O) заменен на группу $ArSO_2N$.



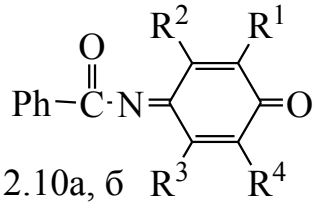
2.6а-т



2.3а-з



2.9а-п



2.10а, б

Анализ данных спектров ЯМР ^{1}H (таблица 2.1) 1,4-бензохинонмоноиминов (2.3ж, з, 2.6н, р, 2.9к, м, 2.10а, б) показывает, что замена атома кислорода группы C=O фрагмента MeC=O (PhC=O) в хинонмоноиминах (2.3ж, з, 2.10а, б) на группу TsN= [хинонмоноимины (2.6н, п, 2.9к, м)] не приводит к существенным изменениям химических сдвигов сигналов протонов хиноидного ядра и протонов метильных групп.

Из данных спектров ЯМР ^{13}C (таблица 2.2) можно прийти к выводу, что наличие группы TsN= в хинонмоноиминах (2.6н, п, 2.9к, м, X = TsN=) вместо атома кислорода группы C=O в хинонмоноиминах (2.3ж, з, 2.10а, б, X=O) приводит к резкому сдвигу в сильное поле сигналов атомов C^7, несмотря на большую электроноакцепторность группы TsN= по сравнению с атомом O [132]. Этот сдвиг, возможно, может быть обусловлен большим сдвигом π-электронной плотности хиноидного ядра в сторону более сильного акцептора электронов или более эффективным сопряжением НЭП атома N^1 со связью $C^7{=}N^2$. При этом

введение группы TsN= вместо атома кислорода практически не влияет на химический сдвиг атома углерода карбонильной группы хинонимина C^{1} и незначительно влияет на химический сдвиг атома C^{4}, т.е. фактически не оказывает влияния на поляризацию хиноидного цикла.

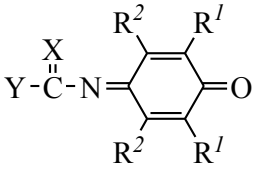


Таблица 2.1

Данные спектров ЯМР ^{1}H соединений

(2.3ж, з, 2.6н, п, 2.9к, м, 2.10а, б)

	У	X	Номер соединения	Химический сдвиг, δ, м.д.	
				$H^{3,5}$ ($H^{2,6}$)	$Me^{2,6}$($Me^{3,5}$)
R^{1}=CH_3 R^{2}=H	CH_3	O	2.3ж	6.75	2.05
	Ph	O	2.10а	6.84	2.05
	CH_3	TsN	2.6н	6.76	2.07
	Ph	TsN	2.9к	6.73	2.05
R^{1}=H R^{2}=CH_3	CH_3	O	2.3з	6.44	2.11
	Ph	O	2.10б	6.46	2.11
	CH_3	TsN	2.6п	6.48	2.14
	Ph	TsN	2.9м	6.49	2.08

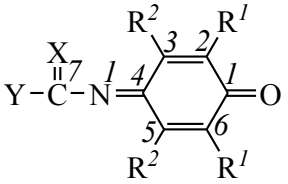


Таблица 2.2

Данные спектров ЯМР ^{13}C соединений

(2.3ж, з, 2.6н, п, 2.9к, м, 2.10а, б)

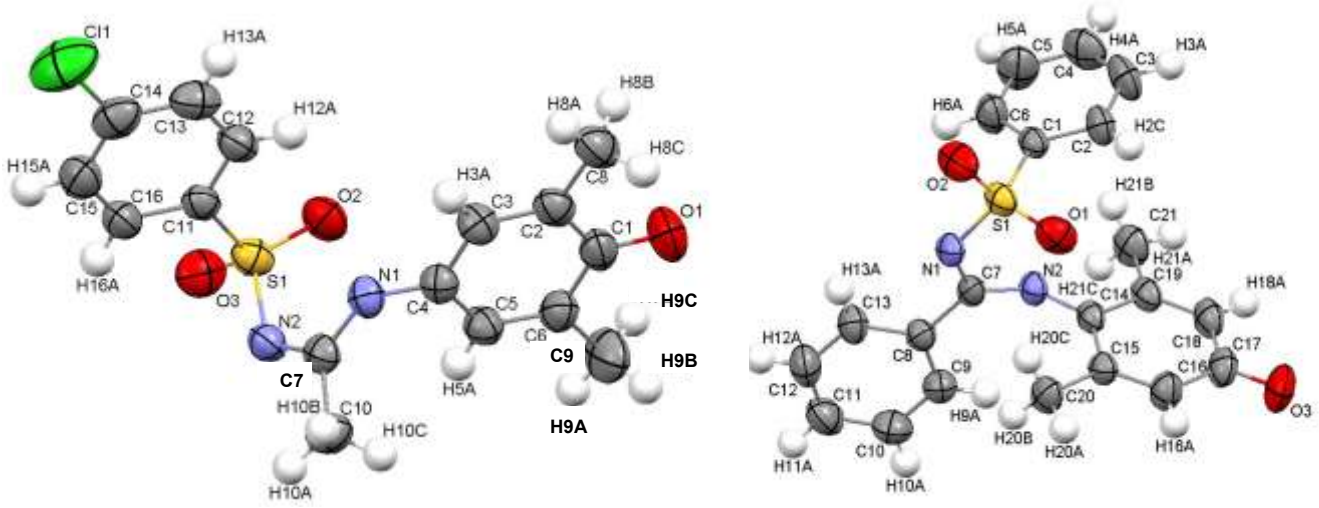
	У	X	Номер соединения	Химический сдвиг, **δ**,м.д.				
				C^{1}	C^{4}	$C^{3,5}$	$C^{2,6}$	C^{7}
R^{1}=Me R^{2}=H	Me	O	2.3ж	186.83	153.54	131.23	143.57	185.70
	Me	TsN	2.6н	186.60	153.38; 153.34	129.72; 129.43	144.30	173.03
	Ph	O	2.10а	187.07	157.23	131.56	143.82	179.86
	Ph	TsN	2.9к	186.62	156.99	131.22	144.70	169.05
R^{1}=H R^{2}=Me	Me	O	2.3з	186.49	151.00	145.70	132.64	181.24
	Me	TsN	2.6п	186.10	152.03	145.14; 145.03	133.30; 133.14	168.00
	Ph	O	2.10б	186.60	154.87	145.96	132.78	176.86
	Ph	TsN	2.9м	186.29	155.84	145.21	133.42	164.84

Значительно большее влияние на химический сдвиг атома C^{4} оказывает введение Ph группы вместо Me, приводящее к его относительному дезэкранированию. Особенно необходимо отметить неожиданное смещение сигналов атомов углерода хинониминного ядра ($C^{3,5}$ или $C^{2,6}$) при введении к ним

метильных групп вместо атомов H, т.е. метильные группы оказывают не электронодонорное, а электроноакцепторное влияние по сравнению с атомами H [133].

На основании этого можно сделать вывод, что замена атома кислорода группы C=O фрагмента MeC=O (PhC=O) в хинонмоноиминах (2.3ж, з, 2.10а, б) на группу TsN= в хинонмоноиминах (2.6н, п, 2.9к, м) оказывает более сильное влияние на узел C^4=N^1–C^7=N^2, чем на хиноидное ядро.

Как уже отмечалось выше, в литературе есть данные РСА N-ацетил- (2.3ж, з), N-бензоил- (2.10а, б), N-[арилсульфонилимино(метил)метил]- (2.6р) и N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]- (2.9р) хинонмоноиминов, отличающиеся кроме того, расположением метильных групп в хиноидном ядре ($Me^{2,6}$ или $Me^{3,5}$). Сравнительный анализ структурных особенностей этих классов хинонмоноиминов не проводился. Для такого сравнения необходимы были данные РСА соединений (2.6о, 2.9с), отсутствовавшие в настоящий момент. В связи с этим мы выполнили рентгеноструктурное исследование этих хинонмоноиминов (рис. 2.1).



2.6о **2.9с**

Рисунок 2.1 – Структура N-[(4-хлорфенилсульфонил)имино(метил)метил]-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (2.6о) и N-[фенилсульфонилимино-(фенил)метил]-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (2.9с) в соответствии с данными РСА.

Сравнительный анализ структурных особенностей хинонмоноиминов (2.3ж, з, 2.6о, р, 2.9р, с, 2.10а, б) (таблицы 2.3, 2.4) показывает, что угол C^7–N=C^4

увеличивается при введении группы TsN= в соединениях (2.6о, р, 2.9р, с – группа 1) вместо атома О в соединениях (2.3ж, з, 2.10а, б); при этом он значительно больше в 3,5-диметилпроизводных (2.3з, 2.6р, 2.10б и 2.9с – группа 2) по сравнению с 2,6-диметилпроизводными (2.3ж, 2.6о, 2.10а и 2.9р). Возможно, указанное раскрытие валентного угла обусловлено совместным влиянием двух факторов: 1) большим стерическим напряжением в узле C^4=N^1–C^7=N^2 вследствие увеличения объёма заместителя при атоме N^1 (группа 1) и увеличением объёма заместителей в *орто*-положении по отношению к иминному атому углерода хиноидного цикла (группа 2) и 2) увеличением сопряжения НЭП атома N^1 с π*(C^7=N^2).

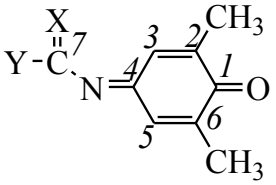


Таблица 2.3

Данные РСА 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3ж, 2.6о, 2.9р, 2.10а)

	Y=Me			Y=Ph	
	2.3ж, X=O		**2.6о,** X=4-$ClC_6H_4SO_2N$	**2.10а,** X=O	**2.9р,** X=$PhSO_2N$
	Молекула А	Молекула Б			
Угол C^7–N=C^4, град.	122,3(2)	123,5(2)	125,6(2)	123,0(4)	124,0(2)
Длина связи C^4=N^1, Å	1,284(3)	1,284(3)	1,288(3)	1,286(2)	1,290(3)
Длина связи C^7–N^1, Å	1,412(3)	1,405(5)	1,364(3)	1,398(2)	1,381(3)
Длина связи C^2=C^3, Å	1,330(2)	1,333(2)	1,329(4)	1,337(2)	1,333(2)
Длина связи C^5=C^6, Å	1,340(2)	1,333(2)	1,343(3)	1,335(2)	1,342(2)
Угол между связью C^7=O (C^7=N^2) и пл-тью C^1…C^6, град.	58,87	54,06	67,43	61,19	50,44
Угол между связью N–C^7 и пл-тью C^1...C^6, град.	2,10	1,92	4,71	3,25	3,16

Примечание. Данные РСА хинонмоноиминов (2.3ж, 2.9р, 2.10а) приведены на основании литературных данных [41, 82].

Длина связи C^4=N^1 практически не зависит от заместителя X, тогда как длинна связи C^7–N^1 резко уменьшается при введении тозилиминогруппы вместо атома кислорода. Учитывая, что угол между связью C^7=O (C^7=N^2) и плоскостью хиноидного ядра составляет 47–66°, такие изменения рассматриваемых длин связи указывают на отсутствие прямого полярного сопряжения хиноидного цикла с заместителем у азота и доминирующее влияние сопряжения НЭП атома N^1 с π-связью C^7=X. Длины остальных связей в хинониминном фрагменте практически

не зависят от типа заместителя у атома N^1 и от расположения метильных групп в хиноидном цикле.

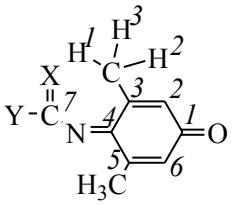


Таблица 2.4

Данные РСА 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3з, 2.6р, 2.9с, 2.10б)

	Y=Me			Y=Ph	
	2.3з, X=O		**2.6р**,X=4-$ClC_6H_4SO_2N$	**2.10б**, X=O	**2.9с**, X=$PhSO_2N$
	Молекула А	Молекула Б			
Угол C^9–N=C^4, град	131,3(2) (+9,0)*	132,0(2) (+8,2)*	141,0(3) (+15,4)*	132,0(1) (+8,9)*	136,06(2) (+12,6)*
Длина связи C^4=N^1, Å	1,277(2) (–0,007)*	1,282(2) (–0,002)*	1,278(4) (–0,01)*	1,283(2) (–0,003)*	1,282(2) (–0,008)*
Длина связи C^7–N^1, Å	1,389(2) (–0,023)*	1,385(3) (–0,020)*	1,340(4) (–0,024)*	1,385(2) (–0,013)*	1,355(2) (–0,026)*
Длина связи C^2=C^3, Å	1,339(2)	1,336(2)	1,344(5)	1,332(2)	1,331(3)
Длина связи C^5=C^6, Å	1,337(2)	1,337(2)	1,336(5)	1,330(2)	1,338(3)
Угол между связью N–C^7 и плоскостью C^1...C^6, град.	9,6 (+9,0)*	10,0 (+8,1)*	5,78 (+1,1)*	13,8 (+11,7)*	4,89 (+1,73)*
Угол между связью C^7=O (C^7=N^2) и пл-тью C^1…C^6, град	46,88 (–11,99)*	47,08 (–6,98)*	59,87 (–7,56)*	66,32 (+5,13)*	60,56 (+10,12)*

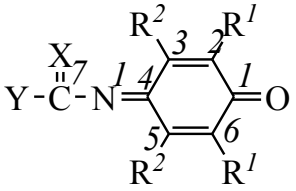
Примечание. * – В скобках указано увеличение (+) или уменьшение (–) данного параметра по сравнению с соответствующими 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминами (таблица 2.4).

Данные РСА хинонмоноимина (2.3з, 2.6р, 2.10б) приведены на основе литературных данных [83, 84].

Для установления причин наблюдающихся закономерностей в спектрах ЯМР ^{13}C и данных РСА нами проведены квантово-химические расчеты [метод DFT (B3LYP), базисный набор функций 6-31+G(d), анализ волновой функции методом NBO] на примере хинонмоноиминов (2.3ж, з, 2.6н, п, 2.9к, м, 2.10а, б).

Положительный заряд на атомах C^7 при наличии TsN-группы в хинонмоноиминах (2.6н, п, 2.9к, м) значительно меньше, чем в хинонмоноиминах (2.3ж, з, 2.10а, б) при наличии атома O (таблица 2.5), что согласуется со сдвигом сигналов этих атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C в сильное поле (см. табл. 2.2).

Таблица 2.5



Заряды на атомах хинонмоноиминов (2.3ж, з, 2.6н, п, 2.9к, м, 2.10а, б)

	У	Х	Номер соед-я	Заряд								
				N^1	C^1	C^4	C^3	C^5	C^2	C^6	C^7	O^1
R^1=Me R^2=H	Me	O	2.3ж	-0,444	0,499	0,247	-0,235	-0,208	-0,041	-0,054	0,670	-0,532
	Me	TsN	2.6н	-0,414	0,503	0,258	-0,205	-0,228	-0,037	-0,052	0,476	-0,529
	Ph	O	2.10а	-0,444	0,499	0,255	-0,232	-0,209	-0,042	-0,053	0,663	-0,532
	Ph	TsN	2.9к	-0,412	0,504	0,261	-0,207	-0,224	-0,040	-0,050	0,473	-0,529
R^1=H R^2=Me	Me	O	2.3з	-0,434	0,474	0,269	-0,023	-0,020	-0,249	-0,263	0,668	-0,525
	Me	TsN	2.6п	-0,412	0,475	0,295	-0,000	-0,020	-0,244	-0,257	0,476	-0,522
	Ph	O	2.10б	-0,432	0,474	0,275	-0,021	-0,003	-0,249	-0,262	0,663	-0,525
	Ph	TsN	2.9м	-0,411	0,475	0,297	-0,017	-0,001	-0,244	-0,257	0,477	-0,523

Заряды на атомах C^1 и C^4 практически не зависят от заместителей у атома N^1 (ацильной или имидоильной группы), что указывает на отсутствие прямого полярного сопряжения хининиминного цикла с N^1 заместителями. С этим выводом согласуется практическое постоянство разницы зарядов на атомах C^1 и C^4, независимо от наличия атома О или TsN-группы в заместителях у атома азота N^1. Следует отметить, что эта разница меньше для 2,6-диметилпроизводных (0,001 – 0,007) и больше – для 3,5-диметилпроизводных (0,021 – 0,025), что скорее всего обусловлено влиянием заместителей (метильных групп) в хиноидном ядре. Так, введение метильных групп к атомам углерода хининиминного цикла резко снижает отрицательный заряд на них (-0,263 → -0,054, -0,208 → -0,020), что согласуется с данными спектров ЯМР ^{13}C (см. табл. 2.2), указывающих на σ-электроноакцепторность метильных групп по сравнению с атомами Н.

Практическое равенство величин отрицательных зарядов на хининиминных атомах О в соединениях (2.3ж, з, 2.10а, б) также подтверждает относительное постоянство поляризации хининиминного цикла и отрицает доминирующее влияние смещения электронов хиноидного ядра к атому C^7, теоретически способного приводить к уменьшению положительного заряда в случае хинонмоноиминов (2.6н, п, 2.9к, м). При этом заряды на атоме C^7 для всех рассматриваемых хининиминов практически не зависят от 2,6- или 3,5-положений метильных групп, а лишь от типа заместителя у атома N^1.

Изучение зарядов на C^1 и C^7 обнаруживает разную поляризацию молекул хинониминов в зависимости от заместителей у атома N^1 – для всех N-ацилпроизводных значительно больший положительный заряд локализован на атоме C^7, тогда как в случае N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-производных он практически одинаков (соединения 2.6р, 2.9н) или даже меньше зарядов на атоме C^1 (соединения 2.6н, 2.9к). По-видимому, такое изменение поляризации молекул рассматриваемых хинониминов должно оказывать влияние на изменение их реакционной способности в реакциях с нуклеофильными реагентами.

Хорошее согласование данных спектров ЯМР ^{13}C и рассчитанных значений зарядов позволяет сделать вывод, что выбранный метод расчетов корректно описывает характеристики рассматриваемых соединений.

Анализ данных квантово-химических расчетов хинонмоноиминов (2.3ж, з, 2.10а, б, 2.6у, ф, 2.9р, с) (таблицы 2.6, 2.7) также показывает, что замена атома кислорода группы C=O на группу $PhSO_2N$ приводит к незначительному снижению энергий молекулярных орбиталей $\pi(C^4{=}N^1)$, $\pi^*(C^4{=}N^1)$ и существенному снижению энергий орбиталей $\pi(C^7{=}N^2)$, $\pi^*(C^7{=}N^2)$ и $\pi(C^7{=}O^2)$, $\pi^*(C^7{=}O^2)$, что согласуется с большей электроноакцепторностью группы $PhSO_2N$ по сравнению с атомом О. При этом энергии орбиталей связи $C^4{=}N^1$ всегда меньше для 3,5-диметилпроизводных, чем для 2,6-диметилпроизводных.

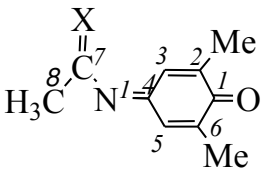
Энергии же связей $C^7{=}N^2$ и $C^7{=}O^2$ изменяются различным образом: для 3,5-диметилпроизводных энергетическая щель между π-разрыхляющей и π-связывающей орбиталями связи $C^7{=}O^2$ значительно увеличивается (с 1393 и 1204 до 1703 и 1311 кДж/моль, соответственно), тогда как для орбиталей связи $C^7{=}N^2$ – уменьшается (с 915 и 901 до 895 и 883 кДж/моль). Энергия $n(N^1)$ при переходе от N-ацил к N-имидоилпроизводным, и особенно, от 2,6-диметил- к 3,5-диметилпроизводным возрастает. Аналогичным образом изменяется и *p*-характер $n(N^1)$.

Наблюдающиеся изменения в энергиях МО $\pi^*[C^7{=}O^2(N^2)]$, $n(N^1)$ и её *p*-характера приводят к резкому увеличению энергии взаимодействия $nN{\rightarrow}\pi(C^7{=}N^2)$ по сравнению с взаимодействием $nN{\rightarrow}\pi^*(C^7{=}O^2)$. Энергии этих взаимодействий значительно возрастают при переходе от 2,6-диметил- к 3,5-

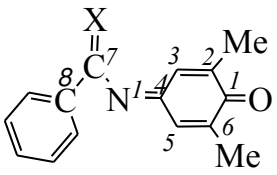
диметилпроизводным. Большая эффективность взаимодействия $nN \rightarrow \pi(C^7=N^2)$ обуславливает наблюдающиеся по данным РСА укорочение связи $C^7–N^1$ в N-имидоилпроизводных по сравнению с N-ацилпроизводными.

Таблица 2.6

Данные квантово-химических расчетов 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3ж, 2.6у, 2.9р, 2.10а)



2.3ж, 2.6у

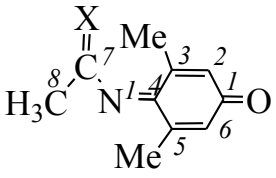


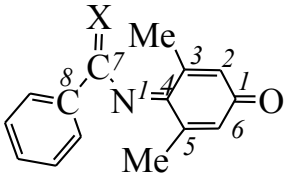
2.10а, 2.9р

	Y=Me		Y=Ph	
	2.3ж, X=O	**2.6у**, X=$PhSO_2N$	**2.10а**, X=O	**2.9р**, X=$PhSO_2N$
Энергия орбитали, кДж/моль				
$\pi(C^4=N^1)$	-919,61	-935,28	-914,41	-931,92
$\pi^*(C^4=N^1)$	-4,65	-17,56	1,08	-15,81
$\pi[C^7=O^2(N^2)]$	-1219,57	-938,64	-1110,59	-927,88
$\pi^*[C^7=O^2(N^2)]$	173,89	-23,25	93,42	-25,13
$n(N^1)$	-970,99	-945,63	-966,05	-944,66
p-Характер n(N), %	72,09	73,16	72,13	74,53
Энергия взаимодействия, кДж/моль				
$nN \rightarrow \pi^*[C^7=O^2(N^2)]$	41,76	137,32	48,86	132,21
$nO(N^2) \rightarrow \sigma^*(C^7–C^8)^*$	76,69/12,30	3,51	75,69/12,59	4,48
$nO(N^2) \rightarrow \sigma^*(C^7–N^1)$	116,44/6,32	60,00	113,43/5,56	56,74
$\pi(C^4=N^1) \rightarrow \pi^*(C^2=C^3)$	35,49	34,15	34,86	37,95
$\pi(C^2=C^3) \rightarrow \pi^*(C^4=N^1)$	81,26	85,14	81,64	79,41
$\pi(C^4=N^1) \rightarrow \pi^*(C^5=C^6)$	40,55	38,49	40,21	33,26
$\pi(C^5=C^6) \rightarrow \pi^*(C^4=N^1)$	74,74	78,78	74,82	86,06
$\pi[C^7=O^2(N^2)] \rightarrow \pi^*(C^4=N^1)$	2,34	0,54	2,77	–
$\pi(C^4=N^1) \rightarrow \pi^*[C^7=O^2(N^2)]$	9,95	–	10,55	–
ΔE_1, кДж/моль (по *син*-связи $C^2=C^3$)	27,23	3,52	27,86	2,59
ΔE_2, кДж/моль (по *анти*-связи $C^5=C^6$)	11,7	-11,09	13,33	-11,39
$\Sigma\Delta E_i$	38,93	-7,57	41,19	-8,80
E(НСМО), кДж/моль	-341,66	-337,48	-341,74	-334,91

Таблица 2.7

Данные квантово-химических расчетов 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3з, 2.6ф, 2.9с, 2.10б)





2.3з, 2.6ф2.10б, 2.9с

	Y=Me		Y=Ph	
	2.3з, X=O	**2.6ф**, X=$PhSO_2N$	**2.10б**, X=O	**2.9с**, X=$PhSO_2N$
Энергия орбитали, кДж/моль				
$\pi(C^4=N^1)$	-951,8 (-32,2)[1]	-969,49 (-34,2)[1]	-947,4 (-33,0)[1]	-966,3 (-34,4)[1]
$\pi^*(C^4=N^1)$	-17,04 (-12,3)[1]	-28,36 (-10,8)[1]	-11,99 (-10,9)[1]	-26,46 (-10,6)[1]
$\pi[C^7=O^2(N^2)]$	-1389,39 (-169,8)[1]	-935,28 (+3,4)[1]	-1172,73 (-62,1)[1]	-925,2 (+2,7)[1]
$\pi^*[C^7=O^2(N^2)]$	313,56 (+139,7)[1]	-40,43 (-17,2)[1]	138,84 (+45,4)[1]	-42,0 (-16,9)[1]
$n(N^1)$	-919,2 (+51,8)[1]	-885,56 (+60,1)[1]	-916,0 (+50,0)[1]	-883,8 (+60,8)[1]
p-Характер n(N), %	77,73	78,21	77,47	80,83
Энергия взаимодействия, кДж/моль				
$nN\rightarrow\pi^*[C^7=O^2(N^2)]$	60,1 (+18,3)[1]	196,9 (+59,6)[1]	91,2 (+42,3)[1]	190,6 (+58,4)[1]
$nO(N^2)\rightarrow\sigma^*(C^7–C^8)^*$	75,73/13,14	3,18	73,85/13,77	4,18
$nO(N^2)\rightarrow\sigma^*(C^7–N^1)$	115,69/6,11	59,96	112,59/5,15	56,69
$\pi(C^4=N^1)\rightarrow\pi^*(C^2=C^3)$	34,7 (-0,8)[1]	32,3 (-1,8)[1]	34,1 (-0,8)[1]	35,9 (-2,1)[1]
$\pi(C^2=C^3)\rightarrow\pi^*(C^4=N^1)$	72,7 (-8,5)[1]	76,9 (-8,3)[1]	73,0 (-8,6)[1]	71,6 (-7,9)[1]
$\pi(C^4=N^1)\rightarrow\pi^*(C^5=C^6)$	39,2 (-1,3)[1]	36,4 (-2,1)[1]	38,8 (-1,4)[1]	31,6 (-1,6)[1]
$\pi(C^5=C^6)\rightarrow\pi^*(C^4=N^1)$	67,2 (-7,5)[1]	71,3 (-7,4)[1]	67,2 (-7,6)[1]	77,6 (-8,5)[1]
$\pi[C^7=O^2(N^2)]\rightarrow\pi^*(C^4=N^1)$	1,56	–	1,84	–
$\pi(C^4=N^1)\rightarrow\pi^*[C^7=O^2(N^2)]$	5,87	–	5,18	–
ΔE_1, кДж/моль (син)	2,83	-8,58	-1,19	-7,83
ΔE_2, кДж/моль (анти)	-13,58	-24,33	-16,89	-23,37
$\Sigma\Delta E_i$	-10,75	-32,91	-18,08	-31,20
E(НСМО), кДж/моль	-341,58 (+0,08)[1]	-341,26 (–3,78)[1]	-340,45 (+1,29)[1]	-338,24 (–3,33)[1]

Примечание: [1] – в скобках указана величина увеличения (+) или уменьшения (–) данного параметра по сравнению с соответствующими 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминами (таблица 2.6).

По нашему мнению, именно большая энергия взаимодействия $n(N^1)\rightarrow\pi^*(C^7=N^2)$, свидетельствующая о большем переносе электронной

плотности от атома N^1 к атому C^7 ответственна за резкое снижение положительного заряда на этом атоме углерода в N-имидоилпроизводных по сравнению с N-ацилпроизводными. Перенос электронной плотности от атомов $O^2(N^2)$ к атому C^7 (взаимодействия $nO(N^2)\rightarrow\sigma^*(C^7–C^8)$, $nO(N^2)\rightarrow\sigma^*(C^7–N^1)$) (табл. 2.6, 2.7), наоборот, должно приводить к уменьшению положительного заряда на атоме C^7 в N-ацетил-, а не N-имидоилпроизводных хининиминах. Более того, увеличение энергии взаимодействия $nN\rightarrow\pi^*[C^7=O^2(N^2)]$ при переходе от 2,6-диметил- к 3,5-диметилпроизводным хорошо согласуется с известным уменьшением барьера инверсии атома азота при таком переходе [83, 84]. Соответственно, следует ожидать снижения барьеров инверсии атома N^1 для N-имидоилпроизводных по сравнению с N-ацилпроизводными, если не принимать во внимание изменения электроотрицательности заместителей у атома N^1.

Анализ коньюгационных взаимодействий (см. табл. 2.6, 2.7)

$$E_1= \pi(C^4=N^1)\rightarrow\pi^*(C^2=C^3) + \pi(C^2=C^3)\rightarrow\pi^*(C^1=O^1),$$

$$E_2=\pi(C^1=O^1)\rightarrow\pi^*(C^2=C^3) + \pi(C^2=C^3)\rightarrow\pi^*(C^4=N^1),$$

$$\Delta E_1= E_2–E_1,$$

$$E_3= \pi(C^4=N^1)\rightarrow\pi^*(C^5=C^6) + \pi(C^5=C^6)\rightarrow\pi^*(C^1=O^1),$$

$$E_4=\pi(C^1=O^1)\rightarrow\pi^*(C^5=C^6) + \pi(C^5=C^6)\rightarrow\pi^*(C^4=N^1),$$

$$\Delta E_2= E_4–E_3,$$

показывает, что карбонильная группа хининиминного кольца является более сильным акцептором электронов по сравнению с иминогруппой $C^4=N^1$, независимо от заместителя у атома азота N^1 – энергия коньюгационных взаимодействий, приводящих к смещению π-электронной плотности к карбонильной группе всегда больше энергии альтернативных взаимодействий. При этом, имидоильные группы обнаруживают более сильное σ-электроноакцепторное влияние по сравнению с N-ацильными группами – смещение π-электронной плотности к карбонильной группе хиноидного ядра меньше в случае N-имидоильных заместителей у атома N^1, а энергия сопряжения π-связей $C^4=N^1$ и $C^7=X$ меньше 0,5 кДж/моль. Это может свидетельствовать об усилении акцепторных свойств заместителя у атома азота N-имидоилпроизводных, что должно приводить к более легкому протеканию

реакций 1,4-присоединения, что ранее наблюдалось в случае N-арилсульфонилпроизводных [110].

Необходимо отметить, что смещение π-электронной плотности хиноидного цикла к карбонильной группе существенно увеличивается при переходе от 2,6-диметил- к 3,5-диметилпроизводным, что, впрочем, не приводит к существенным изменениям поляризации хининиминного цикла в 2,6-диметил- или 3,5-диметилпроизводных при введении бензолсульфонилиминогруппы вместо атома кислорода в заместитель при атоме N^{1}. В тоже время, больший сдвиг π-электронной плотности к карбонильной группе в случае 3,5-диметилпроизводных может вызвать определённое различие реакционной способности 2,6(3,5)-диметилпроизводных хининиминов в реакциях с нуклеофильными реагентами.

Проведенный анализ коньюгационных взаимодействий хорошо согласуется с экспериментальными данными ЯМР ^{13}C (см. табл. 2.2) и расчетными данными зарядов на атомах углерода хиноидного ядра хининиминов (см. табл. 2.5): для N-имидоилпроизводных (2.6у, ф, 2.9р, с) по сравнению с N-ацилпроизводными хинонмоноиминами (2.3ж, з, 2.10а, б) характерны сдвиги сигналов $C^{2,6}$ и $C^{3,5}$ в более слабое поле (см. табл. 2.2) и большие положительные заряды на атомах $C^{2,6}$ и $C^{3,5}$ (см. табл. 2.5).

Характерной особенностью N-имидоилпроизводных (2.6у, ф, 2.9р, с) является также более высокое значение их энергий НСМО по сравнению с N-ацилпроизводными (2.3ж, з, 2.10а, б), хотя в случае 3,5-диметилзамещенных производных (2.3з, 2.6ф, 2.9с, 2.10б) (см. табл. 2.7) эта разница не так существенна, как в случае 2,6-диметилзамещенных (2.3ж, 2.6у, 2.9р, 2.10а) (см. табл. 2.6). Наиболее высокие значения НСМО имеют хинонмоноимины (2.6у, 2.9р), поэтому можно ожидать, что для них будут менее выгодны реакции, протекающие под орбитальным контролем [95].

Таким образом, в настоящей главе рассмотрен синтез новых представителей N-ацетил-, N-[арилсульфонилимино(фенил, метил)метил]-4-аминофенолов и N-ацил-, N-[арилсульфонилимино(фенил, метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов.

Установлено, что замена атома кислорода группы C=O в хинонмоноиминах (2.3, 2.10) на группу $ArSO_2N$ в хинонмоноиминах (2.6, 2.9) приводит к

– структурным изменениям в узле $C^4=N^1–C^7=N^2$ хинонмоноиминов (2.6, 2.9), в частности, к раскрытию угла $C^4=N^1–C^7$ из-за увеличения стерического напряжения и укорочению связи $C^7–N^1$, вследствие возрастания энергии донорно-акцепторного взаимодействия $nN^1 \rightarrow \pi^*(C^7=N^2)$;

– увеличению энергии и *p*-характера неподеленной пары электронов атома азота N^1 и повышению энергии НСМО;

– увеличению электроноакцепторности заместителей хинониминного атома азота, что должно способствовать лучшему протеканию реакций 1,4-присоединения по ионному механизму с зарядовым контролем в имидоилпроизводных;

– снижению энергии $\pi^*(C^4=N^1)$, что должно способствовать в имидоилпроизводных увеличению активности этой связи к реакциям присоединения, в то время как увеличение объёма заместителя у атома азота N^2 может препятствовать протеканию этих реакций.

РАЗДЕЛ 3 РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ N-АЦИЛ- И N-[АРИЛСУЛЬФОНИЛИМИНО(МЕТИЛ, ФЕНИЛ)МЕТИЛ]-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ

3.1 Реакции N-ацетил-, N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия

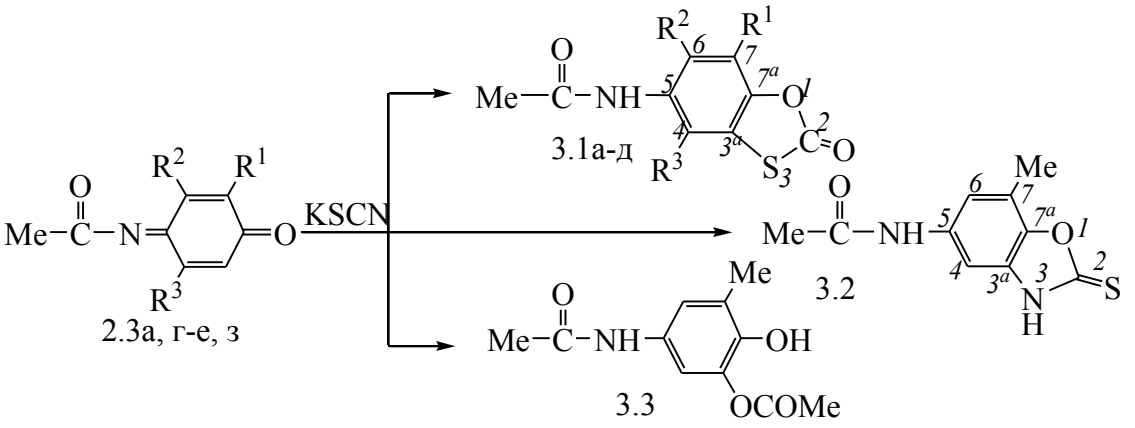
В литературном обзоре (см. раздел 1.3.1) показано, что реакция роданирования N-ароил-, N-арилсульфонил-, N-[арилсульфонилимино-(арил)метил]- [80, 97], N-феноксиацетил- [100] и N-алкил(трифторметил)-сульфонил- [99, 110] 1,4-бензохинонмоноиминов приводит к образованию производных 1,3-бензоксатиол-2-онов, N-фенил(бензилиден)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов [100] – к смеси производных 1,3-бензоксатиол-2-онов и 1,3-бензоксазол-2-тионов, тогда как N-(4-метилфенил)-1,4-бензохинонмоноимин [95] – к исключительному образованию 1,3-бензоксазол-2-тионов. Высказано предположение [80, 95, 98, 100, 110], что направление роданирования N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов зависит от энергий НСМО исходных хинонмоноиминов – роданид-анион реагирует с хининиминами с низким значением энергии НСМО атомом серы в условиях орбитального контроля, с высоким – атомом азота в условиях зарядового контроля.

С целью подтверждения данного предположения нами изучены реакции N-ацетил-, N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия.

Реакцию N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3а, г–е, з) и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6б, е, ж–м, п, р) с KSCN проводили в ледяной уксусной кислоте с соотношением реагентов хинонмоноимин – роданид калия 1:2. Продукты реакции выделяли через сутки после полного осаждения их водой из реакционной массы.

N-Ацетил-1,4-бензохинонмоноимины (2.3г–е, з) реагируют с роданидом калия в уксусной кислоте исключительно с образованием 5-ацетиламино-1,3-бензоксатиол-2-онов (3.1б–д). В случае 2-метилпроизводного (2.3а) в реакции

образуются наряду с 5-ацетиламино-1,3-бензоксатиол-2-оном (3.1а) (36%) также 5-ацетиламино-1,3-бензоксазол-7-метил-2-тион (3.2) и N-ацетил-6-ацетилокси-2-метил-4-аминофенол (3.3) в соотношении 30 и 34 %, соответственно. Продукт, аналогичный соединению (3.3), ранее был выделен при попытке роданирования N,N'-диароил-1,4-бензохинондииминов [80]. После нескольких перекристаллизаций в индивидуальном виде выделены 5-ацетиламино-1,3-бензоксатиол-2-оны (3.1б–д) и 1,3-бензоксазол-2-тион (3.2) (схема 3.1).

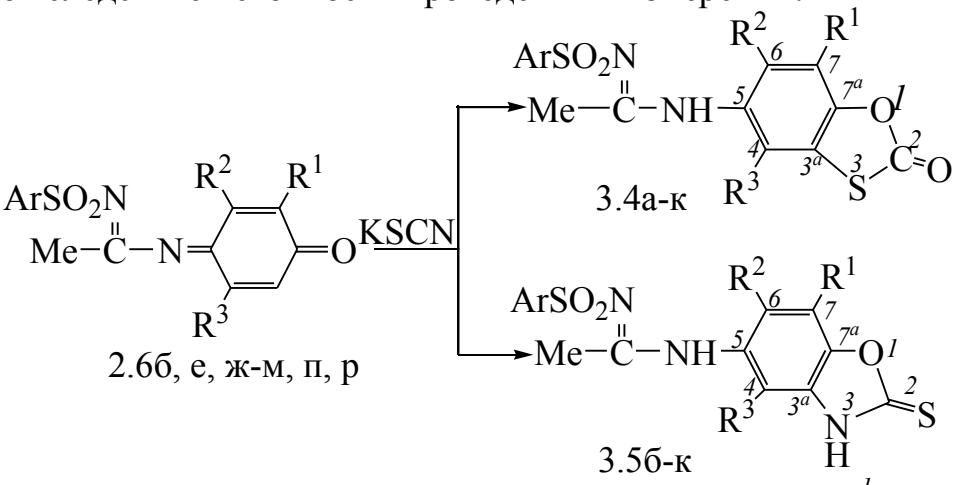


2.3: R^1=Me, R^2=R^3=H (а); R^1=R^3=Me, R^2=H (г); R^3=Me, R^1=*i*-Pr, R^2=H (д); R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=H (е); R^2=R^3=Me, R^1=H (з); **3.1**: R^1=Me, R^2=R^3=H (а); R^1=R^3=Me, R^2=H (б); R^3=Me, R^1=*i*-Pr, R^2=H (в); R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=H (г); R^2=R^3=Me, R^1=H (д).

В реакции N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинон-моноиминов (2.6б, е, ж–м, п, р) с KSCN получены смеси 5-арилсульфонилимино(метил)метиламино-1,3-бензоксатиол-2-онов (3.4а–к) и 5-арилсульфонилимино(метил)метиламино-1,3-бензоксазол-2-тионов (3.5б–к) (схема 3.2, таблица 3.1). Аналоги соединений (3.5б–к) ранее были получены при роданировании N-(4-метилфенил)-1,4-бензохинонмоноимина [95] и N-фенил(бензилиден)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов [100]. В индивидуальном виде после перекристаллизации выделены 1,3-бензоксатиол-2-оны (3.4а, в, г, ж, з).

Следует отметить, что образование 1,3-бензоксазол-2-тионов (3.5) наблюдается при наличии 2-х алкильных заместителей в хиноидном ядре; введение второго алкильного заместителя в 5-е положение (2.6 ж, з) оказывает значительно меньшее влияние, чем в 3-е положение (2.6е); увеличение объёма алкильной группы, особенно во втором положении (2.6л, м и 2.6и, к), также приводит к увеличению выхода соединения (3.5); максимальный выход продуктов

(3.5) наблюдается при наличии заместителей в положении 3 и 5 (2.6п, р) (см. табл. 3.1). Влияние заместителей в арилсульфонилиминогруппе не поддаётся анализу, возможно вследствие неточности проведенных измерений.



(3.2)

2.6: Ar = 4-MeC_6H_4 (ж,и,л,п), 4-ClC_6H_4 (б,е,з,к,м,р); R^1=Me, R^2=R^3=H (б); R^1=R^2= Me, R^3=H (е); R^1=R^3=Me, R^2=H (ж, з); R^3=Me, R^1=*i*-Pr, R^2=H (и, к); R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=H (л, м); R^2=R^3=Me, R^1=H (п, р); **3.4, 3.5**: Ar = 4-MeC_6H_4 (в, д, ж, и), 4-ClC_6H_4 (а,б,г,е,з,к); R^1=Me, R^2=R^3=H (а); R^1=R^2=Me, R^3=H (б); R^1=R^3=Me, R^2=H (в, г); R^3=Me, R^1=*i*-Pr, R^2=H (д, е); R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=H (ж, з); R^2=R^3=Me, R^1=H (и, к).

Таблица 3.1

Процентное содержание продуктов роданирования N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6б, е, ж–м, п, р) [см. схему (3.2)]

Хинонимин	Ar	R^1	R^2	R^3	Процентное содержание продуктов, %			
					(3.4)		(3.5)	
2.6б	4-ClC_6H_4	Me	H	H	а	100		–
2.6е	4-ClC_6H_4	Me	Me	H	б	77	б	23
2.6ж	4-MeC_6H_4	Me	H	Me	в	93	в	7
2.6з	4-ClC_6H_4	Me	H	Me	г	92	г	8
2.6и	4-MeC_6H_4	*i*-Pr	H	Me	д	64	д	36
2.6к	4-ClC_6H_4	*i*-Pr	H	Me	е	77	е	23
2.6л	4-MeC_6H_4	Me	H	*i*-Pr	ж	85	ж	15
2.6м	4-ClC_6H_4	Me	H	*i*-Pr	з	95	з	5
2.6п	4-MeC_6H_4	H	Me	Me	и	66	и	34
2.6р	4-ClC_6H_4	H	Me	Me	к	44	к	56

В реакции 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6н, о) с KSCN

выделены только продукты их восстановления – соответствующие 4-аминофенолы (2.5н, о).

Строение всех синтезированных соединений установлено на основании данных спектров ЯМР ^{1}H и ИК-спектров. В спектрах ЯМР ^{1}H 5-ацетиламино-1,3-бензоксатиол-2-онов (3.1а–д) присутствуют два (3.1а) или один (3.1б–д) синглет протонов ароматического ядра 1,3-бензоксатиол-2-она, уширенный синглет протона группы NH и характерный набор сигналов, соответствующих протонам алкильных заместителей и ацетильной группы.

1,3-Бензоксазол-2-тион (3.2) согласно спектральным данным существует в тионной форме – в спектре ЯМР ^{1}H присутствует два уширенных синглета протонов двух групп NH, а сигналы протонов ароматического ядра и метильных групп 1,3-бензоксазол-2-тиона (3.2) сдвинуты в более сильное поле по сравнению с 5-ацетиламино-1,3-бензоксатиол-7-метил-2-оном (3.1а). В ИК-спектре присутствует широкая полоса поглощения в области 3300–3100 см$^{-1}$, что свидетельствует о наличии групп NH, и отсутствует поглощение в областях, характерных для групп –OH, –SCN, –NCS, SH.

В спектрах ЯМР ^{1}H соединений (3.4а–к) присутствует уширенный синглет протона группы NH, два (3.4а) или один (3.4б–к) синглет протона ароматического ядра 1,3-бензоксатиол-2-она, а протоны метильной группы $ArSO_2N{=}C(Me)$ проявляются в области 2,42–2,48 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C соединения (3.4з) присутствуют характерные для 5-замещенных-1,3-бензоксатиол-2-онов сигналы атома углерода группы C=O (168,10 м.д.), атома C^{7a} (143,03 м.д.), атома C^{3a} (121,18 м.д.). В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения в области 1780–1750 см$^{-1}$, что характерно для группы C=O 1,3-бензоксатиол-2-онов, 1645–1630 см$^{-1}$ – для группы C=N, 3340–3310 см$^{-1}$ – для группы NH, и отсутствует поглощение в областях, характерных для групп –OH, –SCN, –NCS.

В спектрах ЯМР ^{1}H соединений (3.5б–к) присутствует 2 уширенных синглета протонов групп NH, а сигналы протонов метильных групп и ароматического ядра 1,3-бензоксазол-2-тионов смещены в более сильное поле по сравнению с сигналами аналогичных протонов 1,3-бензоксатиол-2-онов (3.4б–к). В ИК-спектрах присутствуют широкие полосы поглощения в области 3300–3100 см$^{-1}$, что свидетельствует о наличии групп NH, отсутствует поглощение в

областях, характерных для групп –OH, –SCN, –NCS. Отсутствие полосы поглощения в области 2600–2500 $см^{-1}$, характерной для тиолов, свидетельствует о том, что данные соединения существуют в тионной форме.

Рассмотрим более подробно взаимодействие роданистого калия с хинониминами. Роданирование хинонмоноиминов проводилось в уксусной кислоте. Поскольку роданистоводородная кислота обладает более сильными кислотными свойствами, чем уксусная кислота ($pK_{a\ AcOH}$ = 4,75, $pK_{a\ HSCN}$ = 0,85 [134]), то при проведении реакции в уксусной кислоте реагирующей частицей наиболее вероятно является роданид-анион.

В роданид-анионе присутствуют 2 нуклеофильных центра – атом азота и атом серы. Согласно данным квантово-химических расчетов атом азота роданид-аниона обладает большим отрицательным зарядом (–0,575) и меньшей плотностью локализации ВЗМО (0,147), тогда как атом серы – наоборот, имеет большую плотность локализации ВЗМО (0,546) и меньший отрицательный заряд (–0,461). На основании этого можно сделать вывод, что присоединение атомом азота происходит в условиях зарядового контроля реакции, а атомом серы – в условиях орбитального контроля реакции.

Согласно данным квантово-химических расчетов N-замещенные 1,4-бензохинонмоноимины в зависимости от величины энергии НСМО можно расположить в последовательности, представленной в таблице 3.2.

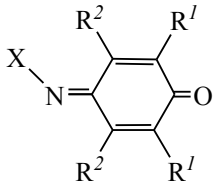


Таблица 3.2

Энергия НСМО N-замещенных-1,4-бензохинонмоноиминов

X	Энергия НСМО, кДж/моль	
	R^1=R^2=H	R^1=H, R^2=Me
4-MeC_6H_4-	-324,12 (1.43)* [100]	–
$PhSO_2N$=C(Me)-	-360,27 (2.6х)	-341,26 (2.6ф)
MeC(O)-	-366,65 (2.3к)	-341,58 (2.3з)
$PhSO_2$-	-383,05 (3.6) [110]	-366,52 (3.7) [110]
2,4-$(NO_2)_2C_6H_4$-	-383,32 (1.45) [80]	–

Примечание. * – В скобках указан номер соединения.

Для первого представителя данного ряда – N-(4-метилфенил)-1,4-бензо-

хинонмоноимина (1.43), обладающего большей энергией НСМО, присоединение аниона SCN^- происходит исключительно атомом азота [95], тогда как для N-фенилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов (3.6, 3.7) и N-(2,4-динитрофенил)-1,4-бензохинонмоноиминов (1.45), имеющих наименьшую энергию НСМО – строго атомом серы (см. схему 1.7) [80].

N-Ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины занимают в таблице 3.2 промежуточное положение, что свидетельствует о возможности роданирования данных соединений как атомом серы, так и атомом азота.

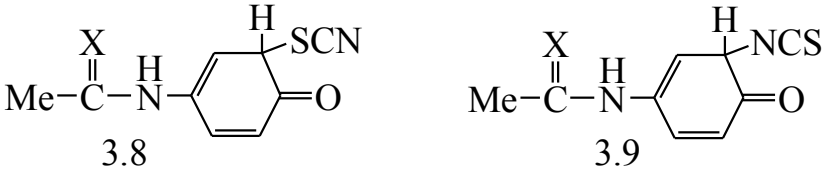
Согласно литературным данным, введение алкильных заместителей в хиноидное ядро хинонмоноиминов значительно снижает их ОВП [14, 70, 135], т.е. приводит к увеличению энергии НСМО. При этом введение алкильного заместителя в *орто*-положение к карбонильному атому углерода более существенно снижает ОВП, чем введение алкильного заместителя в *орто*-положение к иминному атому углерода [14]. На этом основании можно предположить, что с увеличением степени алкилирования хиноидного ядра и увеличения индукционного эффекта алкильных групп должен уменьшаться ОВП и возрастать энергия НСМО, что в свою очередь должно препятствовать образованию 1,3-бензоксатиол-2-онов (3.4). Полученные экспериментальные данные по выходу соединений (3.4) удовлетворительно согласуются с этим предположением и указывают на орбитальный контроль присоединения роданид-аниона атомом серы (табл. 3.1).

Квантово-химические расчеты подтверждают, что введение алкильных заместителей в хиноидное ядро повышает энергию НСМО хинонимина (см. табл. 3.2), что в свою очередь согласно предыдущему должно приводить к увеличению доли продуктов, образующихся через стадию присоединения роданид-аниона атомом азота.

Квантово-химические расчеты показали, что в N-[арилсульфонил-имино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминах заместитель у атома азота оказывает более сильное акцепторное воздействие на двойные связи хиноидного ядра (см. табл. 2.6, 2.7), чем в случае N-ацетилпроизводных. Это приводит к снижению частичного отрицательного заряда на атомах углерода C^2 и C^6

хиноидного ядра соединения (2.6п) (см. табл. 2.5) по сравнению с N-ацетил аналогом (2.3з). В результате для хинонмоноимина (2.6п) становится возможно протекание реакции при зарядовом контроле, то есть присоединение роданид-иона атомом азота, что подтверждается экспериментом (см. схемы 3.1, 3.2).

Таким образом, нами установлено, что присоединение роданид-иона к N-ацетил- (2.3) и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминам (2.6) на первой стадии реакции происходит по схеме 1,4-присоединения, которое может идти как атомом серы, так и атомом азота. Ход реакции определяется конкуренцией двух направлений – 1,4-присоединение атомом серы при орбитальном контроле [присоединение идет через переходное состояние (3.8)] и 1,4-присоединение атомом азота при зарядовом контроле [присоединение идет через переходное состояние (3.9)] (схема 3.3). Для N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов, имеющих более акцепторный заместитель у атома азота, чем N-ацетилпроизводные, увеличивается роль зарядового контроля, что приводит к появлению в большинстве случаев продуктов, образующихся через присоединение атомом азота.



(3.3)

X=O, $ArSO_2N$.

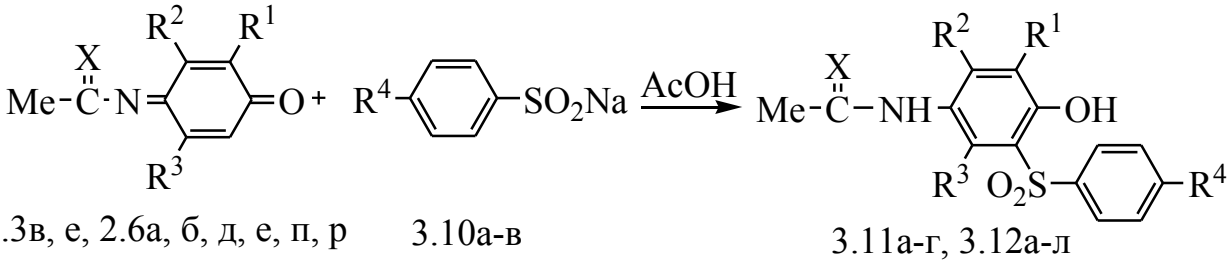
На второй стадии реакции продукт 1,4-присоединения циклизуется с образованием соответствующих 1,3-бензоксатиол-2-онов или 1,3-бензоксазол-2-тионов. Выявленные закономерности роданирования исследуемых хинонмоноиминов позволяют определить необходимые условия синтеза продуктов присоединения.

3.2 Реакции N-ацетил-, N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия

Реакции N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия проводили в кипящей

уксусной кислоте при соотношении реагентов 1:2. В реакционную массу после обесцвечивания добавляли воду до полного осаждения осадка. Часть осадка отфильтровывали и осушали, а часть перекристаллизовывали. С целью выявления всех возможных продуктов реакции методом ЯМР ^{1}H анализировали осадок, полученный из реакционной массы, продукт, полученный после перекристаллизации, и фильтрат.

Эксперимент показал, что в реакции арилсульфинатов натрия (3.10а–в) с N-ацетил- (2.3в, е) и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминами (2.6а, б, д, е, п, р), имеющими одно или два свободных *орто*-положения по отношению к карбонильному атому углерода, образуются только продукты 1,4-присоединения (3.11а–г, 3.12а–л) (схема 3.4).



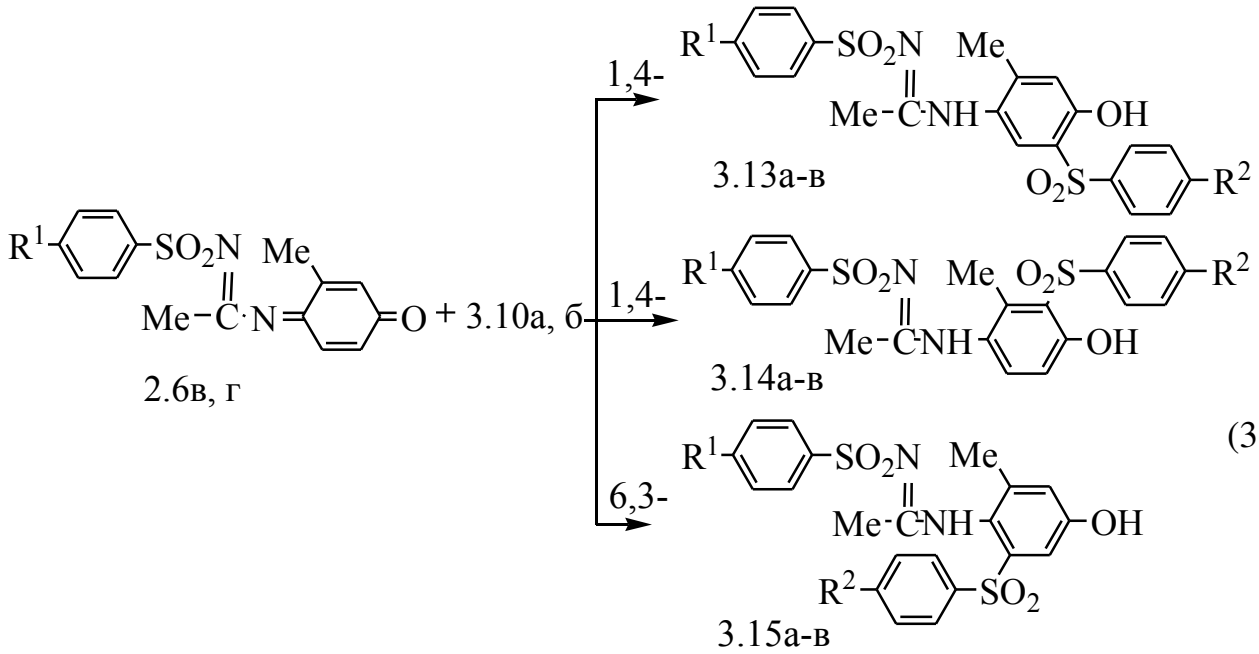
(3.4)

2.3в, е, 2.6а, б, д, е, п, р 3.10а-в 3.11а-г, 3.12а-л

2.3: X=O, R^1=R^2=Me, R^3=H (в), R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=H (е); **2.6:** X=4-$MeC_6H_4SO_2N$ (а, д, п), 4-$ClC_6H_4SO_2N$ (б, е, р), R^1=Me, R^2=R^3=H (а, б), R^1=R^2=Me, R^3=H (д, е), R^2=R^3=Me, R^1=H (п, р); **3.10**: R^4=Me (а), MeO (б), Cl (в); **3.11**: X=O, R^1=R^2=Me, R^3=H, R^4=Me (а), MeO (б), R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=H, R^4=Me (в), MeO (г), **3.12**: X=4-$MeC_6H_4SO_2N$ (а, б, г–е, з, и), 4-$ClC_6H_4SO_2N$ (в, е, ж, к, л), R^1=Me, R^2=R^3=H, R^4=Me (а, в), MeO (б), R^1=R^2=Me, R^3=H, R^4=Me (г, е), MeO (д, ж), R^2=R^3=Me, R^1=H, R^4=Me (з, к), MeO (и, л).

В реакции N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-3-метил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6в, г) с арилсульфинатами натрия (3.10а, б) получены смеси продуктов 1,4- и 6,3-присоединения (схема 3.5). При этом 1,4-присоединение происходит в положения 2 или 6 хиноидного ядра – получены соединения (3.13а–в, 3.14а–в). Процентное соотношение продуктов реакции представлено в таблице 3.3.

Реакцию N-ацетил-3-метил-1,4-бензохинонмоноимина (2.3б) с арилсульфинатами натрия (3.10а, в) провести не удалось вследствие неустойчивости исходного хинонимина.

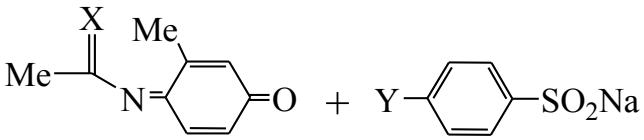


(3.5)

2.6: R^1= 4-$MeC_6H_4SO_2N$ (в), 4-$ClC_6H_4SO_2N$ (г); **3.13–3.15:** R^1=R^2=Me (а), R^1=Cl, R^2=Me (б), R^1=Cl, R^2=MeO (в).

Таблица 3.3

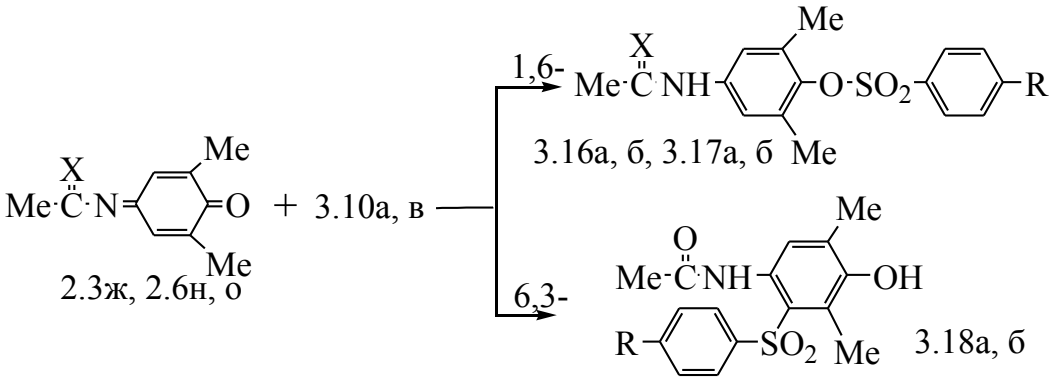
Процентное соотношение продуктов реакции 1,4-бензохинонмоноиминов (2.6в, г) с арилсульфинатами натрия (3.10а, б)



Номер хинон-имина	X	Y	Процентное соотношение продуктов реакции, %		
			1,4- (3.13)	1,4- (3.14)	6,3-
2.6в	4-$MeC_6H_4SO_2N$	Me	66	16	18
2.6г	4-$ClC_6H_4SO_2N$	Me	47	17	36
2.6г	4-$ClC_6H_4SO_2N$	MeO	35	5	60

В реакции арилсульфинатов натрия (3.10а, в) с N-ацетил-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (2.3ж) образуется смесь продуктов 1,6- (3.17а, б) и 6,3-присоединения (3.18а, б), в соотношении 15:10, соответственно. Тогда как в реакции с N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2,6-диметил-1,4-бензохинон-моноиминами (2.6н, о) образуются только продукты 1,6-присоединения (3.16а, б) (схема 3.6). Соединения (3.17б, 3.18а) после перекристаллизации реакционной смеси выделены в индивидуальном виде. В реакции N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов

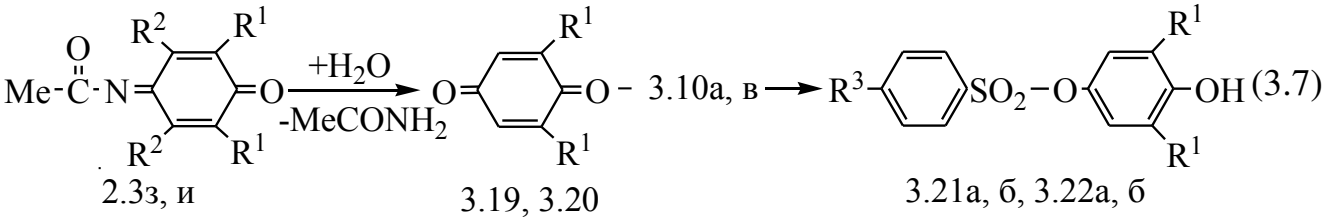
(2.6н, о) с арилсульфинатами натрия среди продуктов реакции обнаружены также восстановленные формы хинонмоноиминов – соответствующие аминофенолы.



(3.6)

2.3: X=O; **2.6:**X=4-$MeC_6H_4SO_2N$ (н), 4-$ClC_6H_4SO_2N$ (о); **3.16**: R=Me, X=4-$MeC_6H_4SO_2N$ (а), 4-$ClC_6H_4SO_2N$ (б); **3.17**: X=O, R=Me (а), Cl (б); **3.18**: R=Me (а), Cl (б).

Следует отметить, что для 3,5-диметил- (2.3з) и 2,6-диизопропил- (2.3и) N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов получить продукты присоединения арилсульфината к 1,4-бензохинонмоноимину не удалось. В результате реакции N-ацетил-3,5-диметил- (2.3з) и N-ацетил-2,6-диизопропил- (2.3и) 1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия (3.10а, в) были выделены соединения (3.21а, б, 3.22а, б) (схема 3.7), которые являются продуктами присоединения арилсульфината натрия к соответствующим *п*-бензохинонам (3.19, 3.20), образующимся в реакционной смеси в результате гидролиза исходных 1,4-бензохинонмоноиминов (2.3з, и). Согласно литературным данным N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимин (2.3з) легко подвергается гидролизу при действии воды [22]. Соединения (3.22а, б) идентичны продуктам, полученным ранее в реакции N-ароил- и N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-2,6-диизопроил-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия [105], строение которых было доказано на основании данных ЯМР ^1H, ^{13}C, ИК-спектров, элементного анализа и встречного синтеза [80].



(3.7)

2.3:R^1=H, R^2=Me (з), R^1=*i*-Pr, R^2=H (и); **3.19**: R^1=Me;**3.20**: R^1=*i*-Pr; **3.21**: R^1=R^3=Me (а), R^1=Me, R^3=Cl (б); **3.22**: R^1=*i*-Pr, R^3=Me (а), R^1=*i*-Pr, R^3=Cl (б).

В спектрах ЯМР ^{1}H присутствуют два дублета (соединения (3.12а–в)) или один синглет (соединениях (3.11а–г, 3.12г–л)) протонов аминофенольного ядра, синглеты протонов групп NH, OH, а также дублеты протонов арильного фрагмента сульфината, что подтверждает строение продуктов 1,4-присоединения (приложения А.5, Б.5).

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H сделано на основании литературных данных [80, 103, 105–107] – для продуктов 1,4-присоединения в положение 6 хиноидного ядра (3.13а–в) характерно наличие двух синглетов протонов ядра аминофенола с химическими сдвигами 6,72–6,76 и 7,74–7,76 м.д., для продуктов 1,4-присоединения в положение 2 хиноидного ядра (3.14а–в) – двух дублетов протонов ядра аминофенола с химическими сдвигами 6,75–6,79 и 7,24–7,29 м.д. с *орто*-константой спин-спинового взаимодействия *J* 8,7 Гц, а для продуктов 6,3-присоединения (3.15а–в) – двух значительно уширенных синглетов протонов с химическими сдвигами 6,61–6,62 и 7,09–7,12 м.д., соответственно. Для соединений (3.15а–в) характерен также значительный сдвиг синглета метильной группы имидоильного фрагмента в более слабое поле 2,71 м.д. по сравнению с соединениями (3.13, 3.14) 2,46 м.д., что обусловлено дезэкранированием арильной группой арилсульфонильного фрагмента в положении 5 аминофенольного ядра.

Строение соединений (3.16–3.18) установлено на основании данных спектров ЯМР ^{1}H – для соединений (3.16а, б, 3.17а, б) характерно наличие синглета атомов $H^{3,5}$ в области δ 7,27–7,32 м.д. и протона группы NH в области 9,92–10,49 м.д., для соединений (3.18а, б) – синглета атома H^5 в области 7,37–7,38 м.д. и протонов групп NH, OH в области 8,78–8,88 и 9,51–9,62 м.д., соответственно.

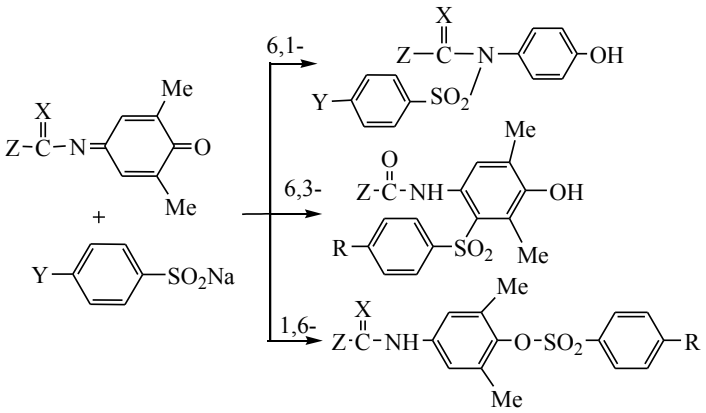
Анализ представленных экспериментальных данных показывает, что реакционная способность N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов, имеющих свободное положение 2 и/или 6 хиноидного ядра, по отношению к арилсульфинатам натрия наиболее близка к соответствующим N-арилсульфонилпроизводным – преобладает 1,4-присоединение.

Наибольшее отличие в реакционной способности рассматриваемых классов 1,4-бензохинонмоноиминов наблюдается в случае 2,6-диметилпроизводных (2.3ж,

2.6н, о). В таблице 3.4 для сравнения приведены результаты реакции арилсульфинатов натрия (3.10а–в) с N-ацетил- (2.3ж) и N-[арилсульфонилимино-(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминами (2.6н, о), полученные в настоящей работе, и результаты реакции с N-ароил- (2.10) и N-[арилсульфонилимино-(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминами (2.9), полученные ранее [80, 105].

Таблица 3.4

Процентное соотношение продуктов реакции 1,4-бензохинонмоноиминов (2.3, 2.6, 2.9, 2.10) с арилсульфинатами натрия



Номер хинон имина	X	Z	Y	Процентное соотношение продуктов реакции, %		
				6,1-	6,3-	1,6-
2.3ж	O	Me	Me	-	15	85
2.3ж	O	Me	Cl	-	10	90
2.6н	4-$MeC_6H_4SO_2N$	Me	Me	-	-	100
2.6о	4-$ClC_6H_4SO_2N$	Me	Cl	-	-	100
2.10в	O	4-$MeOC_6H_4$	Me	11	26	63
2.10г	O	4-MeC_6H_4	MeO	14	34	52
2.9к	4-$MeC_6H_4SO_2N$	Ph	MeO	-	5	95
2.9к	4-$MeC_6H_4SO_2N$	Ph	Me	-	11	89

Анализ табличных данных показывает, что во всех случаях преобладают продукты 1,6-присоединения, продукты 6,1-присоединения получены только для N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.10), а процентное содержание продуктов 6,3-присоединения уменьшается при переходе от арилпроизводных (2.9, 2.10) к метилпроизводным (2.3, 2.6) и при переходе от ацилпроизводных (2.3, 2.10) к имидоилпроизводным (2.6, 2.9). Причем, в случае метилимидоилпроизводных (2.6) продукты 6,3-присоединения вообще не обнаружены.

Соотношение продуктов реакции N-замещенных 1,4-

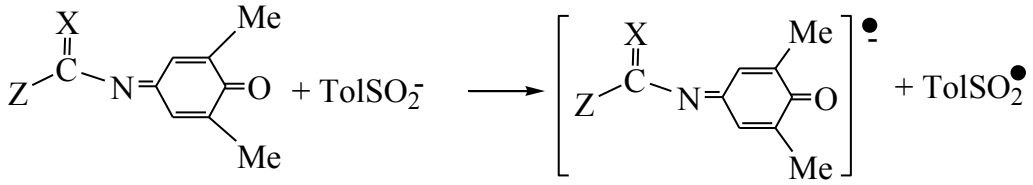
бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия обусловлено сложной конкуренцией нескольких направлений протекания данной реакции.

Ранее высказано предположение, что продукты 1,6- и 6,1-присоединения арилсульфината образуются по ион-радикальному механизму [80].

С целью проверки данного предположения мы сравнили энергию образования анион-радикальной частицы ΔE в реакции с 4-толилсульфинатом натрия на примере хинонмоноиминов (2.3к, 2.6х, 2.10д, 2.9т) (таблица 3.5). Согласно расчетам, для N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6х, 2.9т) образование анион-радикальной частицы является более выгодным, чем для N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3к, 2.10д), что согласуется с экспериментом (см. табл. 3.4) – наибольшее процентное суммарное содержание продуктов 1,6- и 6,1-присоединения получено для имидоилпроизводных (2.6, 2.9).

Таблица 3.5

Энергия образования ΔE анион-радикальной частицы хинонмоноиминов (2.3к, 2.6х, 2.10д, 2.9т) в реакции с 4-толилсульфинатом натрия



Номер соединения	X	Z	ΔE, кДж/моль	$E_{отн}$, кДж/моль
2.3к	O	Me	124,07	30,90
2.6х	$PhSO_2N$	Me	105,73	12,56
2.10д	O	Ph	113,80	19,83
2.9т	$PhSO_2N$	Ph	93,17	0

Как уже отмечалось выше, продукты 6,1-присоединения были получены только в случае N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.10) [80]. Отсутствие продуктов 6,1-присоединения в реакции имидоилпроизводных хинонмоноиминов (2.6, 2.9), вероятнее всего, обусловлено стерическими препятствиями со стороны объемных заместителей у атома азота.

Отсутствие схемы 6,1-присоединения арилсульфинат-анионов к N-ацетил-2,6-диметил-1,4-бензохинонимину, в отличие от N-ароилпроизводных, вероятно,

обусловлено тем, что N-ацетил-2,6-диметил-1,4-бензохинонимин (2.3ж) проявляет меньшее смещение π-электронной плотности к карбонильной группе хиноидного ядра (38,93 кДж/моль) по сравнению с N-бензоил-2,6-диметил-1,4-бензохинонимином (2.10а) (41,19 кДж/моль) (см. табл. 2.6) и имеет меньшую энергию орбитали π*(C=O) – -25,55 кДж/моль, чем хинонмоноимин (2.10а) – 22,32 кДж/моль. То есть связь C=O N-ацетил-2,6-диметил-1,4-бензохинонимина является более реакционноспособной по сравнению с N-ароилпроизводным и именно при ее участии должен наблюдаться более энергетически выгодный перенос электрона от сульфинат-аниона к хиноидному циклу, что и приводит к образованию только продуктов 1,6-присоединения. Это находится в полном соответствии с данными работы [100], согласно которым направление присоединения арилсульфинат-иона при ион-радикальном механизме определяется энергий орбитали π*(C=O) при 1,6-присоединении и орбитали π*(C=N) при 6,1-присоединении.

В работе [80] высказано предположение, что продукты 1,4-присоединения сульфинатов натрия к хинониминам образуются путём нуклеофильного присоединения при зарядовом контроле реакции. В работе [110] на примере N-арил(алкил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов показано, что усиление акцепторных свойств заместителя у азота приводит к увеличению процентного содержания продуктов 1,4-присоединения. Согласно данным квантово-химических расчетов для имидоилпроизводных (2.6, 2.9) характерно усиление акцепторного влияния заместителя у атома азота (см. табл. 2.7) и незначительное уменьшение частичного отрицательного заряда на атомах C^2, C^6 хиноидного ядра (см. табл. 2.5) по сравнению с ацилпроизводными (2.3, 2.10). На основании этого можно предположить, что увеличение процентного содержания продуктов 1,4-присоединения в случае хинонмоноиминов (2.9) [80] и хинонмоноиминов (2.6) (см. схему 3.4), имеющих свободное положение 2 и/или 6 хиноидного ядра, так же, как и в случае N-арил(алкил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов [110], обусловлено усилением роли нуклеофильного присоединения арилсульфинат-иона по схеме 1,4-присоединения.

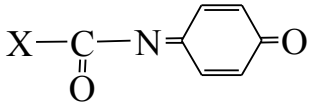
Таким образом, в результате выполненного эксперимента установлено, что для 2,6-дизамещенных 1,4-бензохинонмоноиминов замена атома кислорода

группы C=O в хинонмоноиминах (2.3, 2.10) на группу $ArSO_2N$ в хинонмоноиминах (2.6, 2.9) способствует более легкому протеканию реакции с арилсульфинатами по ион-радикальному механизму, что обусловлено уменьшением энергии образования промежуточной анион-радикальной частицы данных хинонмоноиминов.

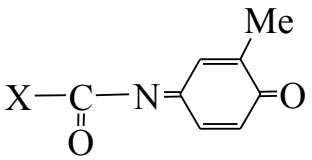
3.3 Гидрогалогенирование N-ацил-, N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов

Ранее при гидрогалогенировании алкилзамещенных в хиноидном ядре N-ацил- [22, 79, 121, 122] и незамещенных в хиноидном ядре N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов с донорными заместителями в *пара*-положении арильного фрагмента [79] получены только продукты 1,4-присоединения, хотя в работе [123] высказано предположение, что гидрогалогенирование N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов, имеющих в хиноидном ядре свободную C=C связь, может протекать как по схеме 1,4-присоединения, так и 6,3-присоединения. В связи с этим мы исследовали гидрогалогенирование незамещенных в хиноидном ядре N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов с акцепторными заместителями в *пара*-положении арильного фрагмента, некоторых N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с различными алкильными заместителями в хиноидном ядре.

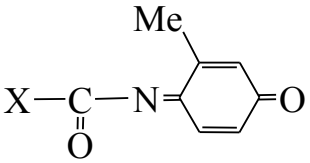
С целью более удобного восприятия информации мы ввели следующую нумерацию N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов, синтезированных ранее [79]:



2.10в-ж



2.10з-м

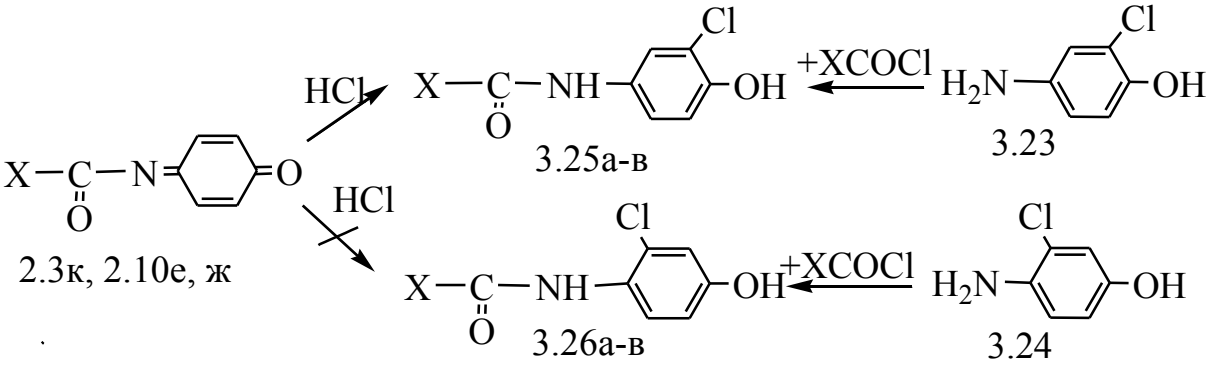


2.10н-с

X = C_6H_5 (в, к, п), 4-$MeOC_6H_4$ (г, з, н), 4-$CH_3C_6H_4$ (д, и, о), 4-ClC_6H_4 (е, р), 4-$NO_2C_6H_4$ (ж, м, с), 4-BrC_6H_4 (л).

Гидрохлорирование незамещенных в хиноидном ядре N-ацетил- (2.3к) и N-ароил- (2.10е, ж) 1,4-бензохинонмоноиминов проводили пропусканием газообразного хлороводорода через раствор хинонимина в хлороформе. Продукт

гидрохлорирования отфильтровывали и с целью обнаружения всех возможных продуктов реакции анализировали с помощью ЯМР-спектроскопии без дополнительной очистки. Для точной идентификации продуктов встречным синтезом в результате реакции 4-амино-2-хлорфенола (3.23) и 4-амино-3-хлорфенола (3.24) с ароил(ацетил)хлоридами были получены 4-амино-N-ароил(ацетил)-2-хлорфенолы (3.25а–в) и 4-амино-N-ароил(ацетил)-3-хлорфенолы (3.26а–в) (схема 3.8).



(3.8)

2.3: X=Me (к); **2.10**: X = 4-ClC_6H_4 (е), 4-$NO_2C_6H_4$ (ж);

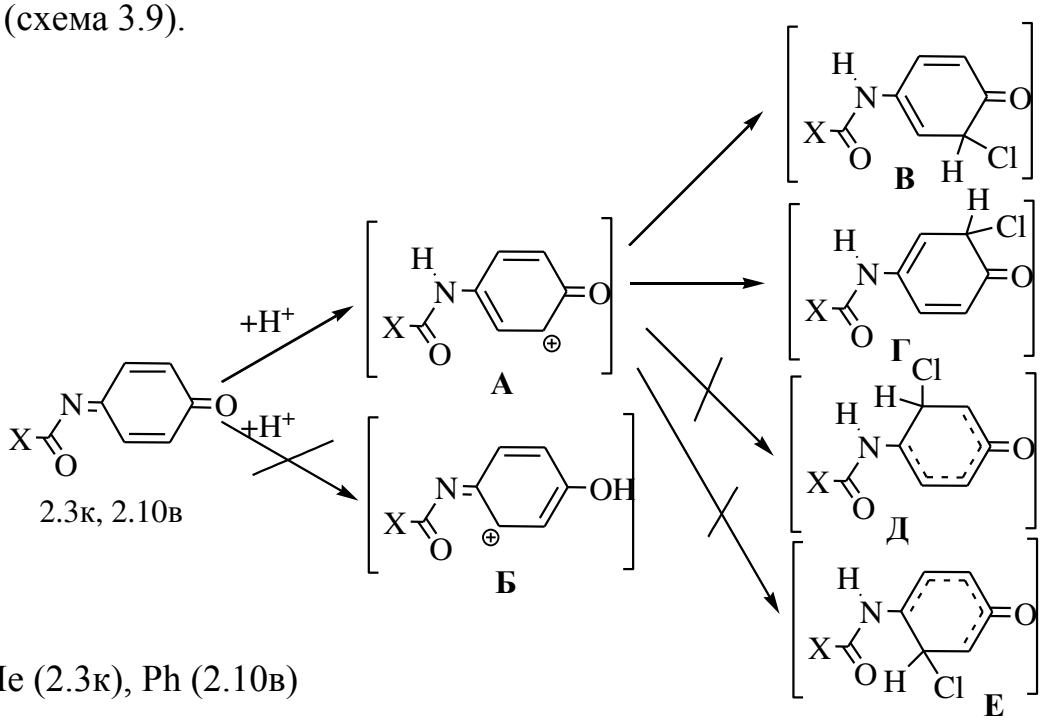
3.25, 3.26: X=Me (а), 4-ClC_6H_4 (б), 4-$NO_2C_6H_4$ (в).

Анализ спектров ЯМР ^{1}H продуктов гидрохлорирования хинонмоноиминов (2.3к, 2.10е, ж) показал, что образуются только 4-амино-N-ароил(ацетил)-2-хлорфенолы (3.25а–в), продукты 6,3-присоединения – аминофенолы (3.26а–в) среди продуктов реакции обнаружены не были, но реакционные смеси содержали примеси восстановленных форм исходных хинонмоноиминов и продукты гидролиза. Ранее при гидрогалогенировании N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.10в–д) с донорными заместителями в *пара*-положении арильного фрагмента также получены только продукты 1,4-присоединения [79].

С целью установления механизма гидрохлорирования мы выполнили оптимизации по всем геометрическим параметрам [метод DFT (B3LYP), базисный набор 6-31+G(d)] хинонмоноиминов (2.3к, 2.10в) и возможных переходных состояний, которые могут образовываться при гидрохлорировании (схема 3.9). Анализ литературных данных показывает, что в реакциях хиноидных систем в качестве интермедиатов могут выступать анион-радикальные, радикальные и протонированные частицы [14, 111–113, 116–118, 136–139].

Хлороводород не склонен к образованию радикальных частиц [140], поэтому гидрохлорирование, вероятнее всего, идет по ионному механизму, через

протонирование хинонмоноимина [14, 51, 112, 113, 116–118]. На первом этапе происходит протонирование исходного хинонмоноимина, причем, в зависимости от свойств заместителя у атома азота оно может протекать как по атому азота с образованием ПС (**А**), так и по атому кислорода с образованием ПС (**Б**) [14, 113, 116] (схема 3.9).



(3.9)

X=Me (2.3к), Ph (2.10в)

Согласно расчетам в случае 1,4-бензохинонмоноиминов (2.3к, 2.10в) протонирование по атому азота является более выгодным, чем по атому кислорода (схема 3.9): энергия протонированной формы (**А**) хинонмоноимина (2.3к) составляет -514,58628 ат.ед., хинонмоноимина (2.10в) – -706,34282 ат.ед., протонированной формы (**Б**) хинонмоноимина (2.3к) – -514,57866 ат.ед., хинонмоноимина (2.10в) – -706,32120 ат.ед. То есть, в случае хинонмоноимина (2.3к) энергия переходного состояния (**А**) меньше энергии протонированной формы по атому кислорода (**Б**) на 20 кДж/моль, а в случае хинонмоноимина (2.10в) – на 56,8 кДж/моль.

На втором этапе к интермедиату (**А**) присоединяется анион хлора. Согласно расчетам энергии возможных переходных структур (**В**, **Г**, **Д**, **Е**) (с учетом пространственного положения группы C=O по отношению к хиноидному ядру) составили

X=Me:	X=Ph:
E(**В**) = -975,06881 ат.ед.,	E(**В**) = -1166,81199 ат.ед.,
E(**Г**) = -975,06827 ат.ед.,	E(**Г**) = -1166,81139 ат.ед.,

E(**Д**) = -975,01035 ат.ед., E(**Д**) = -1166,75576 ат.ед.,

E(**Е**) = -974,98688 ат.ед., E(**Е**) = -1166,73110 ат.ед.

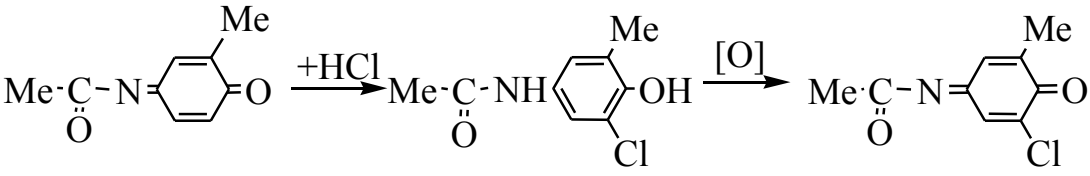
Более выгодными являются структуры (**В**, **Г**) (см. схему 3.9), энергия которых является практически одинаковой [разница составляет 1,4 кДж/моль (X=Me), 1,6 кДж/моль (X=Ph)], в то время как энергия структуры (**Д**) больше энергии структуры (**Г**) на 152,1 кДж/моль (X=Me), 140,6 кДж/моль (X=Ph), а энергия структуры (**Е**) превышает энергию структуры (**В**) на 215,1 кДж/моль (X=Me), 212,4 кДж/моль (X=Ph).

На основании представленных данных можно сделать заключение, что при гидрохлорировании N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинонмоноиминов вначале происходит протонирование более основного атома азота, а затем присоединение аниона хлора в *орто*-положение к карбонильному атому углерода. Присоединение аниона хлора в *орто*-положение к иминному атому углерода является энергетически невыгодным, поэтому при гидрохлорировании N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинонмоноиминов образуются только продукты 1,4-присоединения с вхождением атома хлора в *орто*-положение к карбонильному атому углерода.

N-Ароил(ацетил)-1,4-бензохинонмоноимины, содержащие метильную группу в хиноидном ядре, являются более устойчивыми соединениями по сравнению с незамещенными в хиноидном ядре N-ароил(ацетил)производными за счет снижения их ОВП [14, 141, 142]. Они имеют в хиноидном ядре свободную C=C связь, что, как и в случае незамещенных в хиноидном ядре хинонмоноиминов, исключает влияние стерического фактора на присоединение галогенид-иона к атому углерода данной связи.

Гидрохлорирование хинонмоноиминов (2.3а, б) проводили газообразным хлороводородом в среде хлороформа, гидробромирование – в уксусной кислоте добавлением эквимолярного количества 40%-ной бромистоводородной кислоты. В связи с тем, что хинонмоноимин (2.3а) в кристаллическом виде выделить не удалось, гидрохлорирование проводили без выделения из реакционного раствора сразу после окисления соответствующего аминофенола оксидом серебра (I) в хлороформе, а гидробромирование – после окисления тетраацетатом свинца в уксусной кислоте.

Эксперимент показал, что при гидрохлорировании N-ацетил-2-метил-1,4-бензохинонмоноимина (2.3а) образуется только продукт 1,4-присоединения – 4-амино-N-ацетил-2-метил-6-хлорофенол (3.27) (схема 3.10), что аналогично результатам гидрохлорирования N-ароил-2-метил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.10з–м) [79]. В спектре ЯМР ^{1}H соединения (3.27) присутствует два дублета при 7.17 и 7.57 м.д с *мета*-константой спин-спинового взаимодействия, которые соответствуют атомам H^3 и H^5, соответственно.



2.3а 3.27 3.28 (3.10)

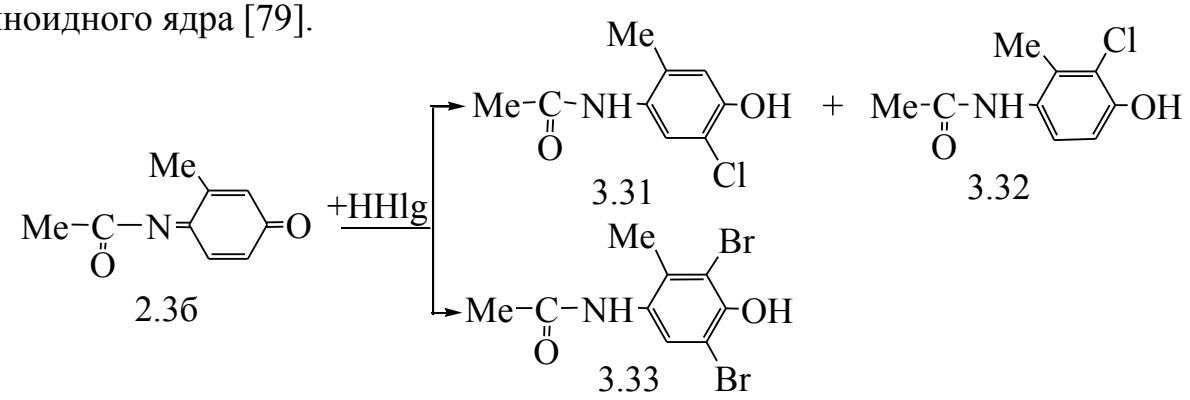
В результате гидробромирования N-ацетил-2-метил-1,4-бензохинонмоноимина (2.3а) ожидаемый продукт реакции – 4-амино-N-ацетил-2-метил-6-бромофенол (3.29) и соответствующий ему N-ацетил-6-бромо-2-метил-1,4-бензохинонмоноимин (3.30) выделить не удалось – были выделены только продукты гидролиза, что обусловлено низкой устойчивостью исходного хинонмоноимина (2.3а) в уксусно-водных растворах.

Хинонмоноимин (3.28), как и исходный хинонмоноимин (2.3а), выделить в кристаллическом виде не удалось – он был получен в растворе хлороформа при окислении аминофенола (3.27) тетраацетатом свинца. Его образование было доказано методами ТСХ и ИК-спектроскопии.

При гидрохлорировании N-ацетил-3-метил-1,4-бензохинонмоноимина (2.3б) получено 2 изомерных продукта: 4-амино-N-ацетил-6-хлор-3-метилфенол (3.31) и 4-амино-N-ацетил-2-хлор-3-метилфенол (3.32) (схема 3.11), образующиеся по схеме 1,4-присоединения, как и при гидрохлорировании N-ароил-3-метил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.10н–с) [79]. В результате гидробромирования N-ацетил-3-метил-1,4-бензохинонмоноимина (2.3б) был выделен только 4-амино-N-ацетил-2,6-дибром-3-метилфенол (3.33) (схема 3.11).

Процентное содержание продуктов (3.31) и (3.32) составило 70:30, что аналогично результатам гидрохлорирования N-(4-нитро)бензоил-3-метил-1,4-бензохинонмоноимина (2.10с), образующего в результате реакции максимальное количество продукта 1,4-присоединения с атомом хлора в положение 2

хиноидного ядра [79].



(3.11)

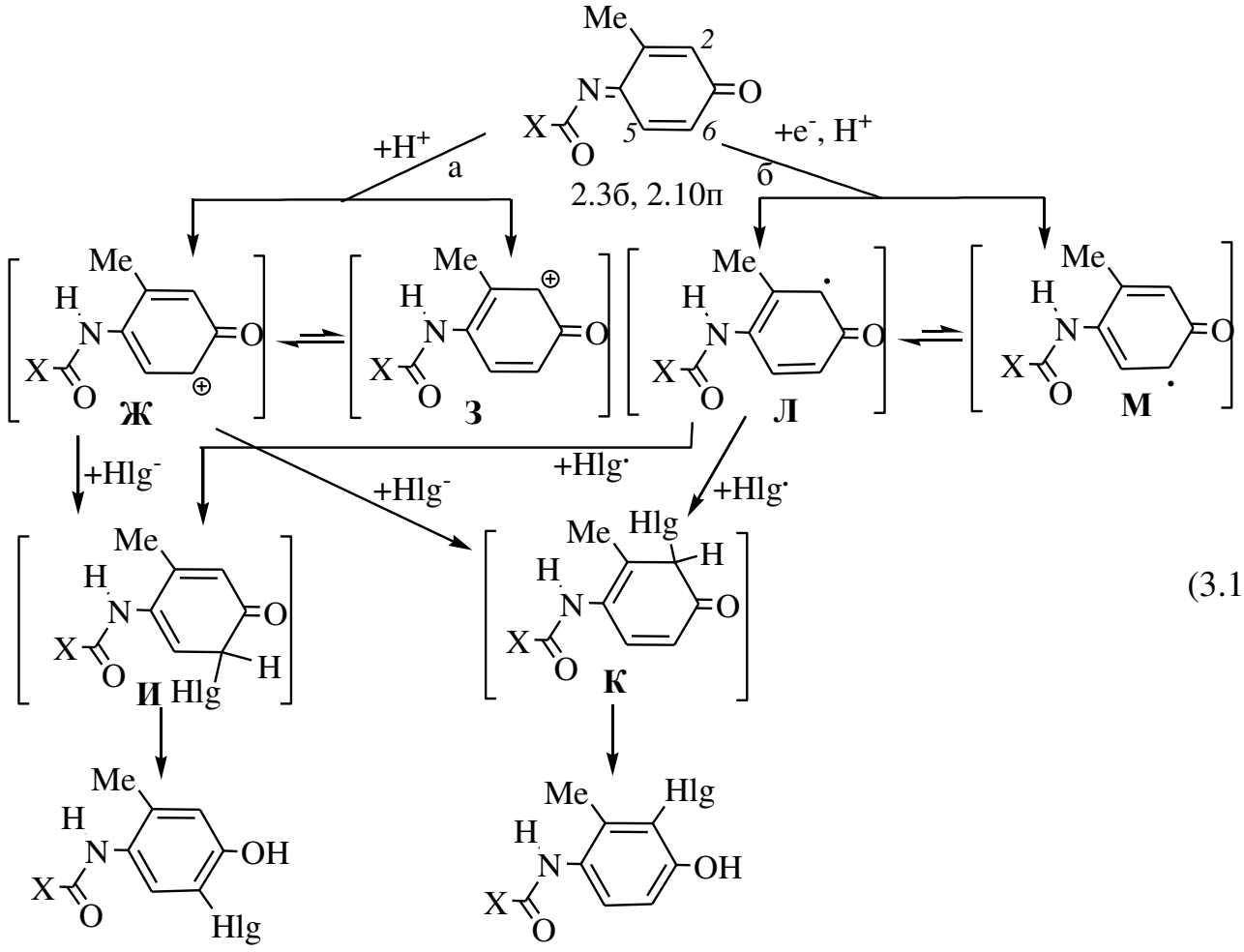
Продукты реакции анализировались без предварительной очистки с помощью спектров ЯМР ^{1}H. В спектре ЯМР ^{1}H аминофенола (3.31) присутствуют два синглета атомов H^2 и H^5 при 6.81 и 7.28 м.д., соответственно, в спектре ЯМР ^{1}H аминофенола (3.32) – два дублета при 6.81 и 6.98 м.д., соответствующие протонам H^6 и H^5.

Следует отметить, что возможные продукты гидробромирования – 4-амино-N-ацетил-6-бром-3-метилфенол (3.34) и 4-амино-N-ацетил-2-бром-3-метилфенол (3.35), аналогичные продуктам гидробромирования N-ароил-3-метил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.10н–с) [79], выделить не удалось. Образование только аминофенола (3.33), содержащего два атома брома, можно объяснить тем, что наряду с гидробромированием N-ацетил-3-метил-1,4-бензохинонмоноимина (2.3б) происходит дальнейшее бромирование первоначально образующегося продукта 4-амино-N-ацетил-6-бромо-3-метилфенол (3.34) или 4-амино-N-ацетил-2-бром-3-метилфенола (3.35). Это связано с тем, что в системе, содержащей бромоводород, неизбежно присутствуют радикальные частицы и нейтральные молекулы брома, способные бромировать продукт гидробромирования.

С целью проверки ранее выдвинутого предположения о том, что гидрохлорирование N-ароил-3-метил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.10н–с) протекает по ионному механизму, а гидробромирование – по ионному с определённым вкладом радикального механизма [79], мы выполнили оптимизации по всем геометрическим параметрам хинонмоноиминов (2.3б, 2.10п) и возможных переходных состояний, соответствующих различным направлениям реакции (схема 3.12).

Анализ полученных данных показывает, что при гидрохлорировании хинонмоноиминов (2.3б, 2.10п) на начальной стадии происходит протонирование

исходных хинонмоноиминов, как и в случае незамещенных в хиноидном ядре N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3к, 2.10в) (схема 3.12, путь *а*). Образующийся при этом интермедиат можно изобразить в виде двух граничных структур (**Ж**) и (**З**). Анализ распределения зарядов в протонированных формах хинонмоноиминов (2.3б, 2.10п), полученных в результате квантово-химических расчетов, показывает, что заряд на атоме C^{6} более положительный [+0,010 (X=Me), -0,058 (X=Ph)], чем на атоме C^{2} [-0,815 (X=Me), -0,360 (X=Ph)], что соответствует переходному состоянию (**Ж**). То есть структура (**Ж**) является более предпочтительной, чем структура (**З**).



(3.12)

X=Me (2.3б), Ph (2.10п). Hlg=Cl, Br.

Характерной особенностью протонированной формы хинонмониминов (2.3б, 2.10п) является то, что более положительный заряд сосредоточен на атоме C^{6}, но плотность локализации НСМО больше на атоме C^{2}: (X=Ph: 0,28395 – C^{2}, 0,14912 – C^{6}, X=Me: 0,107927 – C^{2}, 0,085912 – C^{6}). На основании этого можно предположить, что продукты 1,4-присоединения с вхождением атома галогена в

положение 6 хиноидного ядра образуются по ионному механизму при зарядовом контроле, а продукты 1,4-присоединения с вхождением атома галогена в положение 2 хиноидного ядра – по ионному механизму, но при орбитальном контроле.

Таким образом, присоединение аниона хлора может идти по двум направлениям – в положение 2 или 6. Энергии образующихся при этом переходных состояний (**И**) и (**К**) являются почти одинаковыми – разница в их энергиях составляет всего 1,4 кДж/моль (X=Me), 4,2 кДж/моль (X=Ph). Присоединение аниона хлора в положение 5 согласно расчетам является невыгодным – энергия образующегося при этом интермедиата превышает энергию переходного состояния (**И**) на 215,1 кДж/моль (X=Me), 177,1 кДж/моль (X=Ph), соответственно.

На основании вышесказанного можно предположить, что соотношение изомеров при гидрохлорировании хинонмоноиминов (2.3б, 2.10н–с) с вхождением атома хлора в положение 2 или 6 хиноидного ядра определяется конкуренцией зарядового и орбитального контроля реакций – продукты 1,4-присоединения с вхождением атома хлора в положение 6 хиноидного ядра образуются при зарядовом контроле, а в положение 2 – при орбитальном. Это хорошо согласуется с экспериментом. Ранее при гидрохлорировании N-ароил-1,4-бензоинонмоноиминов (2.10н–с) наибольшее процентное содержание продукта 1,4-присоединения с вхождением атома хлора в положение 2 хиноидного ядра было получено для N-(4-нитро)бензоил-3-метил-1,4-бензохинонмоноимина (2.10с) [79], имеющего наиболее акцепторный заместитель в *пара*-положении арильного фрагмента и, как следствие, более низкое значение энергии НСМО, что приводит к увеличению роли орбитального контроля в реакции гидрохлорирования.

Согласно данным работы [79] при гидробромировании N-ароил-3-метил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.10н–с) соотношение изомерных продуктов более существенно зависит от заместителя в *пара*-положении арильного фрагмента – содержание продукта 1,4-присоединения с вхождением атома брома в положение 2 хиноидного ядра для N-(4-нитро)бензоил-3-метил-1,4-бензохинонмоноимина (2.10с) составляет уже 52%. Это обусловлено тем, что анион брома является более

мягким нуклеофилом, чем анион хлора, и он более чувствителен к изменению энергии НСМО исходного хинонмоноимина.

Кроме того, бромоводород в условиях проведения реакции (на воздухе) образует радикальные частицы [140], и можно предположить, что гидробромирование также протекает и через образование радикальных частиц. В ряду хинонмоноиминов (2.10н)–(2.10п)–(2.10с)–(2.3б) за счет снижения энергии НСМО уменьшается энергия образования анион-радикальной частицы: 143,38 – 136,43 – 135,10 – 134,54 кДж/моль. Это приводит к возможности гидробромирования по радикальному механизму (схема 3.12, путь *б*).

При радикальном механизме на первом этапе в результате одноэлектронного переноса и протонирования по атому азота образуется радикальная частица исходного хинонмоноимина, граничные структуры которой можно представить в виде структур (**Л**) и (**М**) (схема 3.12, путь *б*). Согласно расчетам плотность локализации частично свободной НСМО больше на атоме C^2 [0,228 (X=Me), 0,347 (X=Ph)], чем на атоме C^6 [0,140 (X=Me), 0,260 (X=Ph)], поэтому можно предположить, что структура (**Л**) является более предпочтительной. Соответственно, присоединение радикальной частицы $Br^{\cdot}$ должно идти преимущественно в положение 2 при орбитальном контроле. В результате образуется переходное состояние (**К**), которое в свою очередь превращается в соответствующий аминофенол.

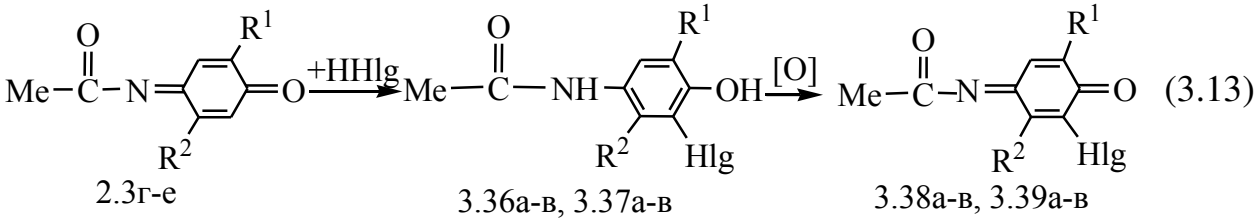
Следует отметить, что энергия образования интермедиата (**Л**) значительно меньше [ΔE=130,30 кДж/моль (X=Me), 123,86 кДж/моль (X=Ph)], чем энергия образования протонированной формы (**Ж**) [ΔE=462,73 кДж/моль (X=Me), 431,98 кДж/моль (X=Ph)]. Это свидетельствует о значительном возрастании роли радикального механизма при гидробромировании.

При ионном механизме гидробромирования, как и при гидрохлорировании, на первом этапе происходит протонирование исходного хинонмоноимина по атому азота, а затем присоединение аниона брома в положение 6 при зарядовом контроле или в положение 2 при орбитальном контроле. Энергии переходных состояний (**И**) и (**К**) также как при гидрохлорировании отличаются мало – отличие составляет всего лишь 0,13 кДж/моль (X=Me) и 2,15 кДж/моль (X=Ph). Энергия переходного состояния с вхождением аниона брома в положение 5

превышает энергию переходного состояния (**И**) на 189,24 кДж/моль (X=Me), 129,4 кДж/моль (X=Ph).

Таким образом, на основании данных эксперимента и квантово-химических расчетов можно сделать вывод, что гидробромирование хинонмоноиминов (2.3б, 2.10н–с) протекает по двум параллельным механизмам – по ионному (схема 3.12, путь *а*) с зарядовым и орбитальным контролем и по радикальному (схема 3.12, путь *б*).

Наиболее устойчивыми представителями N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинонмоноиминов являются хинонмоноимины с двумя алкильными заместителями в хиноидном ядре. Гидрохлорирование 2,5-диалкил-N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3г–е) проводили газообразным хлороводородом в среде хлороформа, гидробромирование – в уксусной кислоте добавлением эквимолярного количества 40%-ной бромистоводородной кислоты. Продукты реакции анализировали методом ЯМР ^{1}H без предварительной очистки (схема 3.13).



2.3г-е 3.36а-в, 3.37а-в 3.38а-в, 3.39а-в (3.13)

2.3: R^1=R^2=Me (г), R^1=Pr-*i*, R^2=Me (д), R^1=Me, R^2=Pr-*i* (е); **3.36, 3.38**: R^1=R^2=Me (а), R^1=Pr-*i*, R^2=Me (б), R^1=Me, R^2=Pr-*i* (в), Hlg=Cl; **3.37, 3.39**: R^1=R^2=Me (а), R^1=Pr-*i*, R^2=Me (б), R^1=Me, R^2=Pr-*i* (в), Hlg= Br.

В результате установлено, что во всех случаях образуются только продукты 1,4-присоединения – 2,5-диалкил-4-амино-N-ацетил-6-галогенфенолы (3.36а–в, 3.37а–в). Следует отметить, что в случае хиномоноимина (2.3е) несмотря на наличие объемной изопропильной группы гидрогалогенирование идет по C=C связи, содержащей данную группу. С целью более точного установления строения полученных продуктов, аминофенолы (3.36а–в, 3.37а–в) были окислены оксидом серебра (I) в хлороформе до соответствующих 2,5-диалкил-N-ацетил-6-галоген-1,4-бензохинонмоноиминов (3.38а–в, 3.39а–в), так как спектры окисленных форм более информативны.

В спектрах ЯМР ^{1}H хинонмоноиминов (3.38а, 3.39а) присутствуют

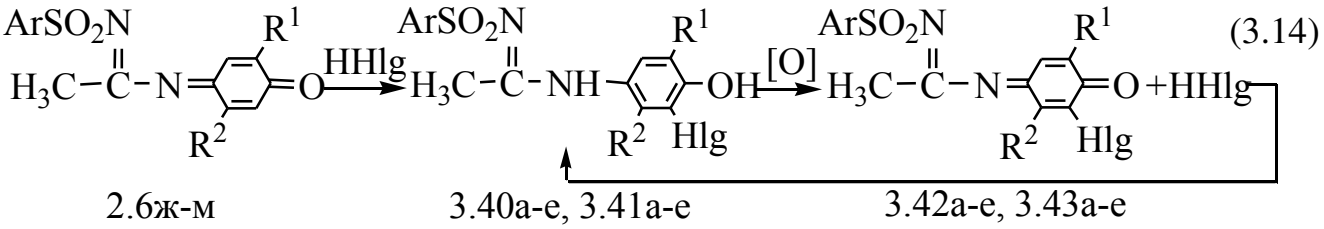
квадруплет атома H^3 при 6.71 и 6.69 м.д., дублет протонов группы 2-Me при 2.08 и 2.09 м.д. и два синглета протонов групп 5-Me и MeCO. Для спектров ЯМР ^1H хинонмоноиминов (3.38б, 3.39б) характерным является наличие синглетов протонов групп 3-Me и MeCO и дублета атома H^5 в области 6.52 и 6.58 м.д. В спектрах хинонмоноиминов (3.38в, 3.39в) присутствует квадруплет атома H^3 при 6.66 и 6.64 м.д., дублет протонов группы 2-Me (2.05 и 2.07 м.д.), синглет протонов группы MeCO (2.31 м.д.). Характер рассмотренных спектров однозначно подтверждает предложенное строение хинонмоноиминов (3.38а–в, 3.39а–в).

Таким образом, в результате выполненного исследования установлено, что гидрогалогенирование N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинонмоноиминов, имеющих свободное положение 2 и/или 6 хиноидного ядра, протекает только по схеме 1,4-присоединения.

В литературе отсутствуют сведения о гидрогалогенировании N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов. Мы изучили гидрогалогенирование 2,5-диалкил-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6ж–м), с целью выявить влияние замены атома кислорода группы C=O в хинонмоноиминах (2.3) группой $ArSO_2N$ на ход гидрогалогенирования (схема 3.14). При гидрогалогенировании хинониминов (2.6ж–м) образуются соответствующие моногалогенсодержащие аминофенолы (3.40а–е, 3.41а–е), окисление которых тетраацетатом свинца приводит к соответствующим моногалогензамещенным в ядре 1,4-бензохинонмоноиминов (3.42а–е, 3.43а–е). При попытке присоединения второй молекулы галогенводорода к последним получены лишь их восстановленные формы (3.40а–е, 3.41а–е). Соответственно, моногалогенсодержащие хинонмоноимины (3.42а–е, 3.43а–е) обладают достаточным потенциалом для окисления галогенводородов, что объясняет наблюдающееся далее (раздел 3.4.4) образование с невысоким выходом хлорзамещенных аминофенолов в реакциях хинонмоноиминов с хлором и с высоким выходом бромзамещенных аминофенолов при взаимодействии с бромом (в реакции бромирования наблюдается значительное образование бромоводорода в результате бромирования метильной группы имидоильного фрагмента).

В спектрах ЯМР ^1H хинонмоноиминов (3.42а–е, 3.43а–е) наблюдается

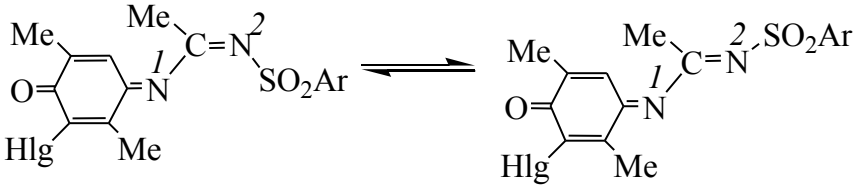
наличие двойного набора сигналов, что может быть обусловлено только проявлением *Z,E*-изомерии у атома азота N^2, так как процесс *Z,E*-изомеризации хиноиминного атома азота N^1 невозможен из-за наличия заместителя в положении 5 хиноидного ядра хинонмоноиминов (3.42а–е, 3.43а–е).



(3.14)

2.6: Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (ж, и, л), 4-ClC_6H_4 (з, к, м); R^1=R^2=Me (ж, з), R^1=Pr-*i*, R^2=Me (и, к), R^1=Me, R^2=Pr-*i* (л, м); **3.40, 3.42**: Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (а, в, д), 4-ClC_6H_4 (б, г, е); R^1=R^2=Me (а, б), R^1=Pr-*i*, R^2=Me (в, г), R^1=Me, R^2=Pr-*i* (д, е), Hlg=Cl; **3.41, 3.43**: R^1=R^2=Me (а, б), R^1=Pr-*i*, R^2=Me (в, г), R^1=Me, R^2=Pr-*i* (д, е), Hlg = Br.

Согласно данным спектров ЯМР ^{1}H 2,5-диметилзамещенных хинонмоноиминов (3.42а, б, 3.43а, б) содержание *E*-изомера составляет от 75 до 77%. Квадруплет протона H^3 *E*-изомера проявляется при 6,52–6,56 м.д., *Z*-изомера – при 6,73–6,74 м.д., протоны метильной группы имидоильного фрагмента проявляются при 2,28–2,30 м.д. для *E*-изомера, при 2,70–2,72 м.д. – для *Z*-изомера. Ранее на основании изучения данных спектров ЯМР ^{1}H для N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов установлено, что в растворах данных соединений преобладает *E*-изомер [42].

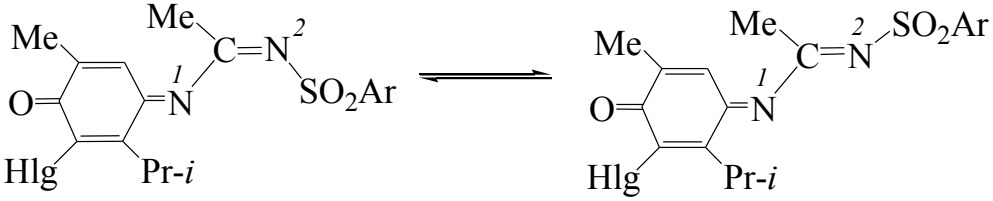


3.42а, б, 3.43а, б, *E*-изомер 3.42а, б, 3.43а, б, *Z*-изомер

Хинонмоноимины (3,42в, г, 3,43в, г), так же как и 2,5-диметилзамещенные производные (3.42а, б, 3.43а, б), существуют в растворе в виде двух изомеров – в спектрах ЯМР ^{1}H присутствует двойной набор сигналов. Процентное содержание *E*-изомера составляет 76–78% (приложение Б.7).

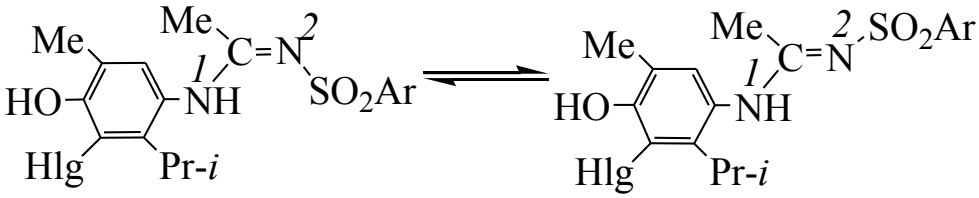
Содержание *E*-изомера хинонмоноиминов (3.42д, е, 3.43д, е) согласно данным спектров ЯМР ^{1}H составляет от 68 до 84% (приложение Б.7). *E*-Изомеру соответствуют химические сдвиги квадруплета протона H^3 6,49–6,51 м.д. и протонов метильной группы имидоильного фрагмента 2,28–2,30 м.д., *Z*-изомеру –

6,68–6,70 м.д. и 2,69–2,71 м.д., соответственно.



3.42д, е, 3.43д, е, *E*-изомер 3.42д, е, 3.43д, е, *Z*-изомер

Z,E-Изомерия атома азота N^2 проявляется также и в спектрах аминофенолов (3.41д, е), причем процентное содержание *E*-изомера составляет 88–90% (приложение Б.7). Наибольшее отличие в спектрах ЯМР ^{1}H *Z*- и *E*-изомеров аминофенолов (3.41д, е) так же, как и в случае хинонмоноиминов, наблюдается для химических сдвигов протонов метильной группы имидоильного фрагмента – 2,37–2,40 м.д. для *E*-изомера и 2,72 м.д. для *Z*-изомера.

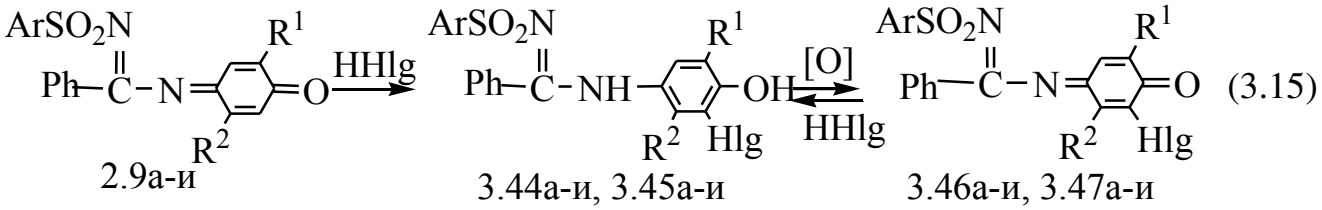


3.41д, е, *E*-изомер 3.41д, е, *Z*-изомер

В связи с тем, что ранее было выполнено гидрогалогенирование только незамещенных в хиноидном ядре и некоторых 2,6(3,5)-диметил-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов [42, 123], а гидрогалогенирование N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов ранее не исследовалось, нами было выполнено гидрогалогенирование 2,5-диалкил-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и 2,6(3,5)-диметил-N-[арилсульфонилимино(фенил)-метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с более расширенным кругом арильных заместителей в имидоильном фрагменте.

Гидрохлорирование 2,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9а–в), 6-изопропил-3-метил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9г–е) и 5-изопропил-2-метил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9ж–и) проводили пропусканием газообразного хлороводорода через раствор хинониминов (2.9а–и) в хлороформе, гидробромирование проводили в уксусной кислоте добавлением избытка 40%-ной бромистоводородной кислоты. Анализ спектров ЯМР ^{1}H продуктов гидрогалогенирования хинониминов (2.9а–и) показал, что как и при

гидрогалогенировании соответствующих N-арилсульфонил- и N-ароил(ацетил)производных образуются только продукты 1,4-присоединения – 2,5-диалкил-4-амино-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-6-галогенофенолы (3.44а–и, 3.45а–и) (схема 3.15). Продукты 6,3-присоединения обнаружены не были.



(3.15)

2.9, 3.44–3.47: Ar=C_6H_5 (а, г, ж), 4-MeC_6H_4 (б, д, з), 4-ClC_6H_4 (в, е, и); R^1=R^2=Me (а–в); R^1=*i*-Pr, R^2=Me (г–е); R^1=Me, R^2=*i*-Pr (ж–и); **3.44, 3.46:** Hlg = Cl; **3.45, 3.47:** Hlg = Br.

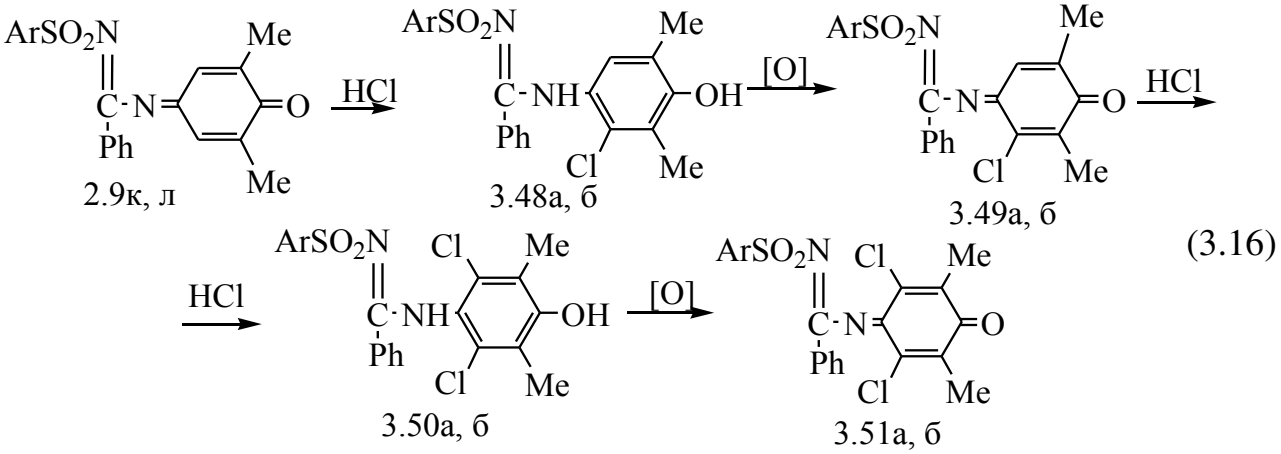
С целью подтверждения строения аминофенолов (3.44а–и, 3.45а–и) и проведения последующего гидрогалогенирования они были окислены тетраацетатом свинца в уксусной кислоте до соответствующих хинонмоноиминов (3.46а–и, 3.47а–и). В спектрах ЯМР ^{1}H хинонмоноиминов (3.46а–в, ж–и, 3.47а–в, ж–и) присутствует квадруплет протона H^3 в области 6.38–6.48 м.д., хинониминов (3.46г–е, 3.47г–е) – синглет протона H^5 в области 6.38–6.40 м.д., что подтверждает их строение. В спектрах ЯМР ^{1}H хинонмоноиминов (3.46г–е, 3.47г–е) в области 1.04–1.06 м.д. наблюдаются сигналы протонов *изо*-пропильных групп в виде уширенного дублета с константой спин-спинового взаимодействия 18.6–20.4 Гц.

При попытке дальнейшего гидрогалогенирования хинонмоноиминов (3.46а–и, 3.47а–и) даже в жестких условиях (при нагревании в ДМФА) происходило восстановление хинониминов, и из реакционных масс были выделены только 6-галогенофенолы (3.44а–и, 3.45а–и) (схема 3.15).

Мы также расширили ряд продуктов гидрогалогенирования N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-2,6(3,5)-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов за счет введения донорного и акцепторного заместителей в *пара*-положение арилсульфонильного фрагмента, так как согласно литературным данным это может влиять на ход гидрогалогенирования [116, 117].

В результате последовательного гидрохлорирования N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9к, л) нам удалось ввести 2 молекулы хлороводорода (схема 3.16) в ядро

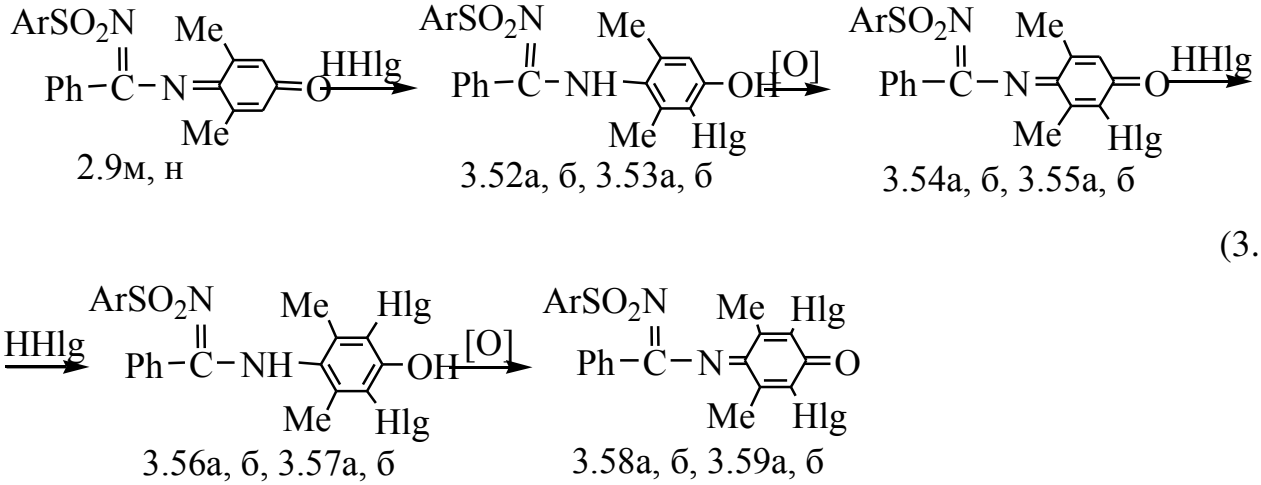
хинонмоноимина – получены аминофенолы (3.48а, б, 3.50а, б) и хинонмоноимины (3.49а, б, 3.51а, б), в то время как гидробромирование данных соединений из-за пространственных затруднений даже в жестких условиях не идет – выделены только исходные хинонмоноимины и продукты гидролиза.



(3.16)

2.9: Ar = 4-MeC_6H_4 (к), 4-ClC_6H_4 (л); **3.48-3.51:** Ar = 4-MeC_6H_4 (а), 4-ClC_6H_4 (б).

В результате последовательного гидрогалогенирования N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9м, н), как и следовало ожидать, получены аминофенолы (3.52а, б, 3.53а, б, 3.56а, б, 3.57а, б) и хинонмоноимины (3.54а, б, 3.55а, б, 3.58а, б, 3.59а, б). Это обусловлено тем, что в данных хинонмоноиминах оба положения 2 и 6 хиноидного ядра, активные по отношению к галогеноводородам, свободны (схема 3.17).

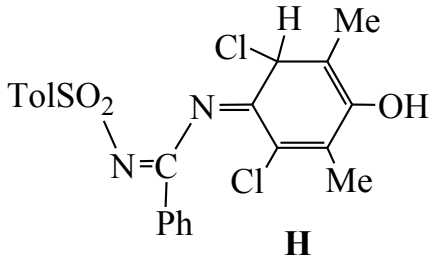


(3.17)

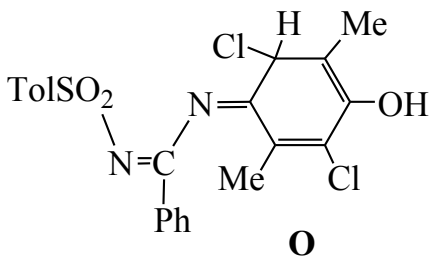
2.9: Ar = 4-MeC_6H_4 (м), 4-ClC_6H_4 (н); **3.52–3.59:** Ar = 4-MeC_6H_4 (а), 4-ClC_6H_4 (б); **3.52, 3.54, 3.56, 3.58:** Hlg = Cl; **3.53, 3.55, 3.57, 3.59:** Hlg = Br.

Таким образом, в результате выполненного эксперимента установлено, что гидрогалогенирование N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9а–и) идет строго региоспецифично по схеме 1,4-присоединения. Ввести вторую молекулу галогеноводорода, то есть получить продукты 6,3-присоединения не удалось. Продукты 6,3-присоединения получены только при гидрохлорировании 2,6-диметилпроизводных (2.9к, л), причем атом хлора удалось ввести в оба *орто*-положения по отношению к иминному атому углерода.

На основании литературных данных [14] можно предположить, что гидрохлорирование 2,6-диметил-3-хлорхинонимина (3.49а) и 2,5-диметил-6-хлорхинонимина (3.46б) протекает через переходные состояния (**Н)** и (**О)**



Н



О

Согласно квантово-химическим расчетам энергия образования переходного состояния (**Н**) меньше (44,38 кДж/моль), чем энергия образования переходного состояния (**О**) – 60,83 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что гидрохлорирование 2,6-диметил-3-хлорхинонимина (3.49а) требует меньших затрат энергии, чем в случае 2,5-диметил-6-хлорхинонимина (3.46б).

Таким образом, на основании представленного эксперимента можно сделать следующие выводы:

– гидрогалогенирование N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов, имеющих свободное положение 2 и/или 6 хиноидного ядра, протекает только по схеме 1,4-присоединения;

– гидрогалогенирование по схеме 6,3-присоединения возможно только в случае N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-2,6-диметил(2,6-диметил-3-хлор-, 2,6-дихлор-, 2,3,6-трихлор)-1,4-бензохинонмоноиминов, имеющих заместители в положениях 2 и 6 хиноидного ядра, и для которых характерна более низкая энергия образования переходного состояния, соответствующего гидрогалогенированию;

– гидрохлорирование N-ацил-1,4-бензохинонмоноиминов протекает по ионному механизму при конкуренции зарядового и орбитального контроля реакций;

– гидробромирование N-ацил-1,4-бензохинонмоноиминов протекает по двум направлениям – по ионному механизму с зарядовым и орбитальным контролем реакций и по радикальному механизму.

3.4 Галогенирование N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм

3.4.1. Галогенирование 4-ацетиламинофенолов

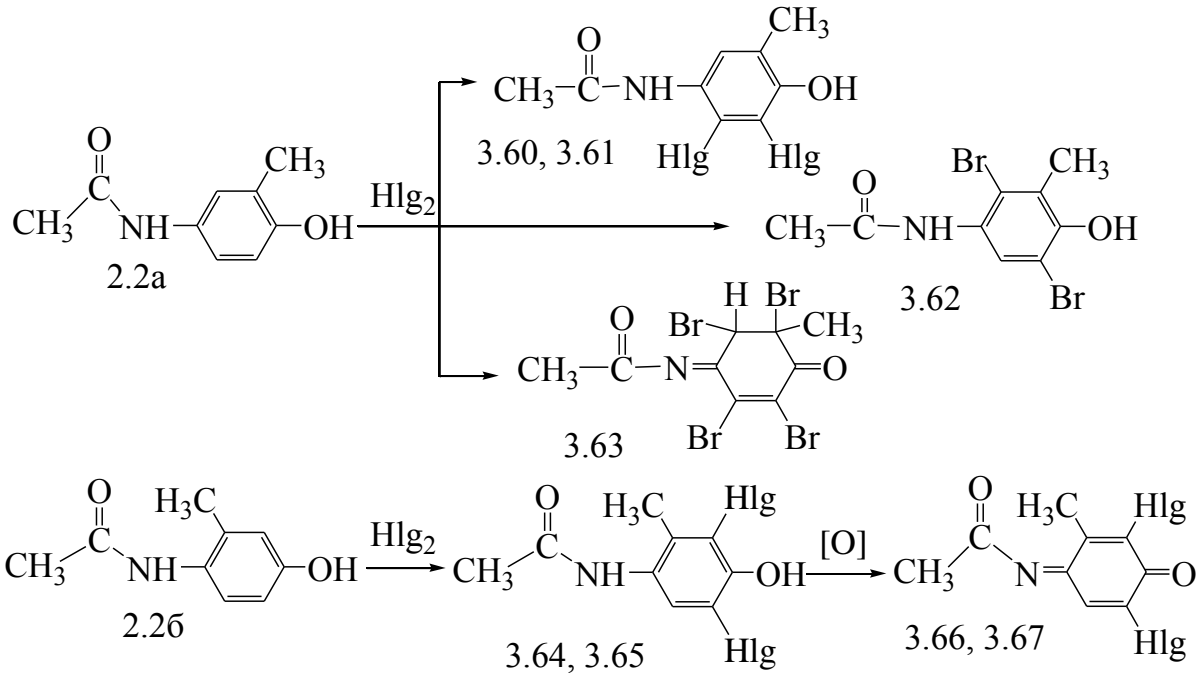
Бромирование 4-ацетиламинофенолов (2.2а, б, г, д, ж, з) проводили раствором брома в соответствующем растворителе при соотношении реагентов 1:5, хлорирование – газообразным хлором до полного насыщения реакционного раствора хлором. В качестве растворителей использовали хлороформ и уксусную кислоту. Условия бромирования и хлорирования, основные продукты реакции, их выходы и способы выделения продуктов из реакционной массы приведены в приложении Г.1, Д.1.

В результате бромирования 4-ацетиламино-2(3)-метилфенолов (2.2а, б) в хлороформе получены продукты бисгалогенирования в аминофенольное ядро – 4-ацетиламино-5,6-дибром-2-метилфенол (3.61), 4-ацетиламино-3,6-дибром-2-метилфенол (3.62) и 4-ацетиламино-2,6-дибром-3-метилфенол (3.65). При проведении реакции в уксусной кислоте 4-ацетиламинофенол (2.2а) образует продукт максимальной степени бромирования – 4-ацетиламино-2-метил-2,3,5,6-тетрабром-2-циклогексен-1-он (3.63), тогда как результат бромирования соединения (2.2б) не изменяется.

При хлорировании 4-ацетиламино-2(3)-метилфенолов (2.2а, б) независимо от используемого растворителя (хлороформ или уксусная кислота) образуются лишь продукты бисхлорирования (3.60, 3.64) (схема 3.18).

Следует отметить, что введение атома галогена в *орто*-положение по отношению к иминному атому углерода обнаружено только для 2-

метилпроизводного (2.2а), что аналогично результатам галогенирования N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов [79].



(3.18)

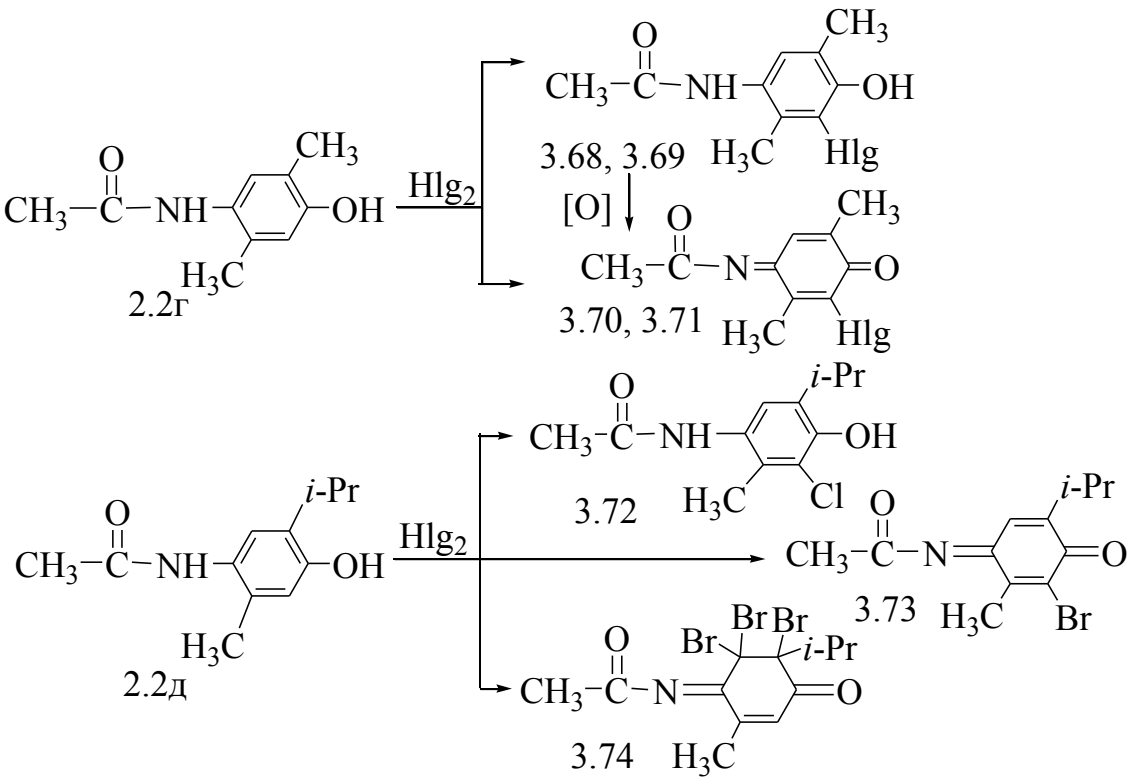
3.60, 3.64, 3.66: Hlg = Cl; **3.61, 3.65, 3.67:** Hlg = Br.

Продукты галогенирования (3.64, 3.65) были окислены толилйодозодиацетатом в бензоле по методике, описанной в работе [67] до соответствующих производных 1,4-бензохинонмоноимина (3.66, 3.67).

Галогенирование 4-ацетиламино-2,5-диметилфенола (2.2г) и 4-ацетиламино-6-изопропил-3-метилфенола (2.2д), независимо от используемого растворителя, в основном, приводит к образованию продуктов моногалогенирования в свободное *орто*-положение к гидроксильной группе – соответствующим аминофенолам (3.68, 3.69, 3.72) и продуктам их окисления (3.70, 3.71) (см. схему 3.19). При бромировании производного аминофенола (2.2д) дополнительно образуется 4-ацетиламино-6-изопропил-3-метил-5,5,6-трибром-2-циклогексен-1-он (3.74).

При попытке выделения соединений, образующихся при хлорировании 4-аминофенолов (2.2г, д), в уксусной кислоте высаждением водой обнаружены лишь продукты их гидролиза.

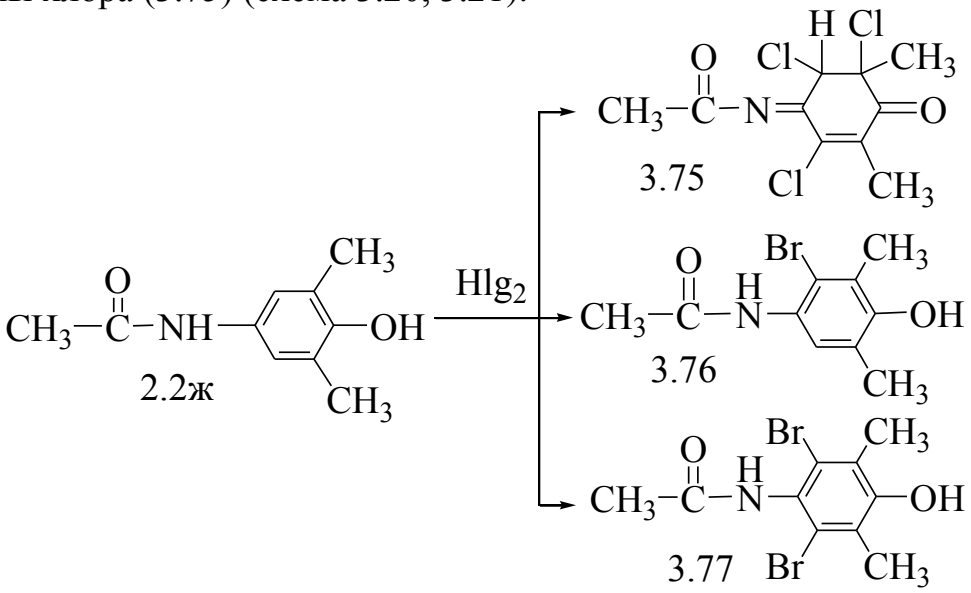
Полученные аминофенолы (3.68, 3.69) были окислены тетраацетатом свинца в ледяной уксусной кислоте по методике [66] до соответствующих производных 1,4-бензохинонмоноимина (3.70, 3.71) (схема 3.19).



(3.19)

3.68, 3.70: Hlg = Cl; **3.69, 3.71:** Hlg = Br.

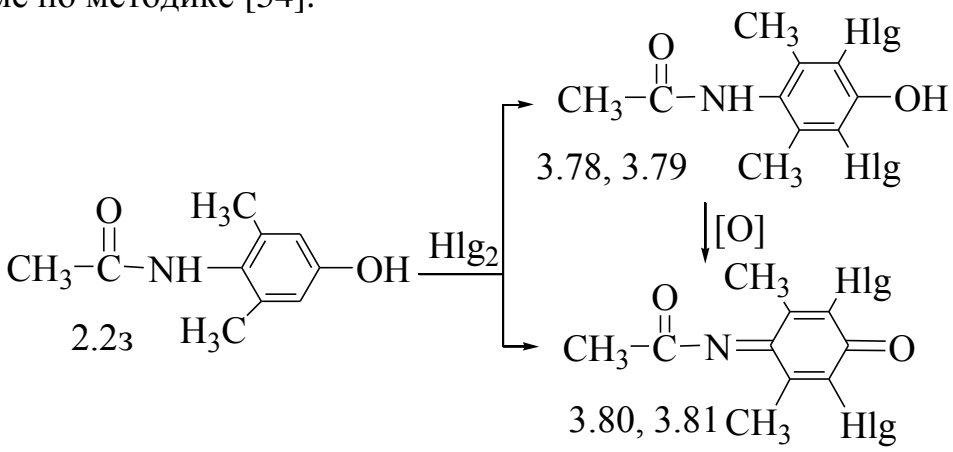
Бромирование 4-ацетиламино-2,6(3,5)-диметилфенолов (2.2ж, з) в исследуемых растворителях приводит к продуктам моно- и бисгалогенирования с образованием соответствующих производных аминофенолов (3.76, 3.77, 3.79). При хлорировании дополнительно наблюдается образование продуктов окисления галогенированных аминофенолов (3.80), с последующим присоединением молекулы хлора (3.75) (схема 3.20, 3.21).



(3.20)

N-Ацетил-3,5-диметил-2,6-дихлор-1,4-бензохинонмоноимин (3.80) и N-ацетил-2,6-дибром-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимин (3.81) также были

получены окислением аминофенолов (3.78, 3.79) оксидом серебра (I) в хлороформе по методике [54].



(3.21)

3.78, 3.80: Hlg = Cl; **3.79, 3.81:** Hlg = Br.

Выходы и температуры плавления соединений (3.60–3.81) приведены в приложении А.9. Строение продуктов галогенирования (3.60–3.81) доказано на основании данных элементного анализа (приложение А.9) индивидуально выделенных продуктов и спектров ЯМР ^{1}H (приложение Б.9).

Для спектров ЯМР ^{1}H аминофенолов (3.60, 3.64) характерно наличие синглетов протонов H^3 (3.60) и H^5 (3.64) с химическими сдвигами 7,24 и 7,29 м.д., соответственно, а синглеты протонов групп NH и OH проявляются при 9,49–10,14 и 9,51–9,76 м.д.

В спектрах ЯМР ^{1}H аминофенолов (3.61, 3.62) присутствуют синглеты протонов H^3 (3.61) и H^5 (3.62) с химическими сдвигами 7,20 и 7,50 м.д., соответственно. Синглет атома H^5 «полухиноидной» структуры (3.63) проявляется при 5,18 м.д., что характерно для протонов у sp^3-гибридизованного атома углерода в *орто*-положении к иминному атому углерода хиноидного ядра. Синглет протона H^5 4-ацетиламино-3-метил-2,6-дибромфенола (3.65) проявляется при 7,45 м.д.

В спектрах ЯМР ^{1}H N-ацетил-2,5-диметил-6-хлор-1,4-бензохинонмоноимина (3.70) и N-ацетил-6-бром-2,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (3.71) присутствуют характерный квадруплет протона H^3 при 6,71 и 6,81 м.д., синглет протонов группы MeCO при 2,32 и δ 2,26 м.д., а также сигналы протонов групп $Me^{2,5}$ в виде двух дублетов при 2,08–2,29 м.д. и 2,03–2,11 м.д., соответственно. В спектре ЯМР ^{1}H соединения (3.72) присутствует синглет протона H^5 при 6,93 м.д., синглет протонов группы MeCO при 2,11 м.д., синглет протонов группы Me^3 при

2,00 м.д., мультиплет протона группы CH – 3,18–3,27 м.д. и дублет протонов группы *i*-Pr – 1,14 м.д. Группам NH и OH соответствуют характерные уширенные синглеты при 8,80 и 9,40 м.д., соответственно. Для спектров ЯМР ^{1}H соединений (3.73, 3.74) характерно наличие протона H^2 при 6,96 м.д. (3.73) и 6,68 м.д. (3.74), синглет протонов группы MeCO проявляется при 2,15–2,11 м.д., синглет протонов групп Me^3 – при 2,00–1,80 м.д., мультиплет протона групп CH– 3,29–2,92 м.д. и дублет протонов групп *i*-Pr – 1,13–1,09 м.д.

В спектре ЯМР ^{1}H 4-ацетиламино-2,6-диметил-3,5,6-трихлор-2-циклогексен-1-она (3.75) присутствует синглет атома H^5 при 4,91 м.д., синглет протонов группы MeCO при 2,37 м.д., а также синглеты протонов групп $Me^{2,6}$ при 2,25 м.д. и 1,89 м.д., соответственно. Для соединения (3.76) синглет атома H^5 проявляется при 7,01 м.д., протоны группы MeCO – при 2,28 м.д., синглеты протонов групп $Me^{2,6}$ проявляются при 2,13 и δ 2,00 м.д., а уширенные синглеты групп NH и OH – при 9,91 и 8,96 м.д. В спектре ЯМР ^{1}H 4-ацетиламино-2,6-диметил-3,5-дибромфенола (3.77) присутствуют характерные сигналы протонов для двух метильных групп $Me^{2,6}$ в виде двух синглетов в области 2,18 и 2,05 м.д., синглет протонов группы MeCO в области 2,41 м.д. и протонов группы NH и OH в виде двух уширенных синглетов при 9,91 и 9,50 м.д.

В спектрах ЯМР ^{1}H хинонмоноиминов (3.80 и 3.81) присутствует синглет в области 2,29 м.д. (3.80) и 2,34 м.д. (3.81), характерный для протонов метильных групп $Me'^{3,5}$ и синглет протонов группы MeCO при 2,39 м.д. (3.80) и при 2,38 м.д. (3.81).

Результаты исследования показывают, что галогенирование алкилзамещенных в хиноидном ядре 4-ацетиламинофенолов (2.2а, б, г, д, ж, з) протекает аналогично соответствующим N-ароилпроизводным [79], то есть замена арильного фрагмента в 4-ароиламинофенолах на метильную группу не оказывает существенного влияния на ход галогенирования данных классов соединений.

Следует отметить, что наблюдающееся многообразие продуктов реакции, с одной стороны, указывает на следующую цепочку превращений – первоначальное моно- и бисгалогенирование аминофенольного ядра в соответствии с известными закономерностями галогенирования аминофенолов с последующим окислением

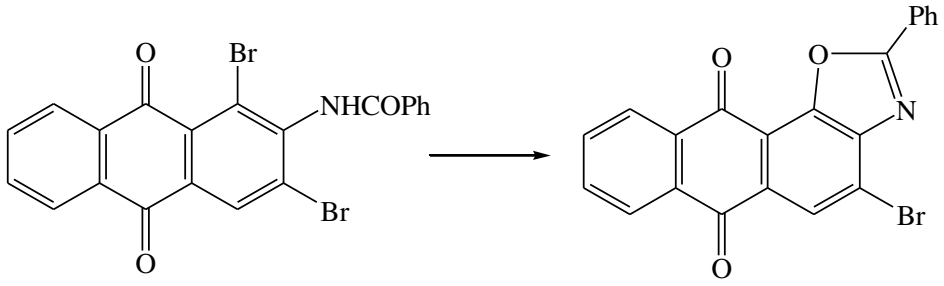
до соответствующих 1,4-бензохинонмоноиминов и возможным (лишь в случае 2-алкилпроизводных) присоединением молекулы галогена. С другой стороны, полученные результаты, по-видимому, обусловлены различными условиями проведения реакций – прежде всего пониженной растворимостью образующихся продуктов галогенирования по сравнению с исходными соединениями и образованием осадков, препятствующих более полному протеканию реакций.

При галогенировании N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3а–в) образовывались некристаллизующиеся маслообразные массы, содержащие смеси нескольких продуктов, идентифицировать которые не удалось.

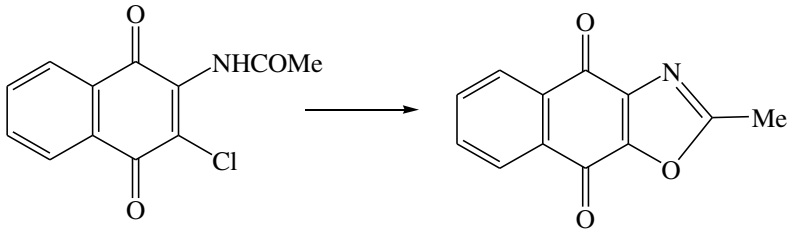
3.4.2. Синтез 1,3-бензоксазол-6-олов на основе N-ацил-1,4-бензохинонмоноиминов в присутствии брома

При галогенировании 4-ацетиламинофенолов (2.2а, б, г, д, ж, з) (см. раздел 3.4.1), а также N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов [79] и их восстановленных форм образуются различные продукты галогенирования – аминофенолы, хинонимины и циклогексеновые соединения, содержащие от одного до четырех атомов галогена.

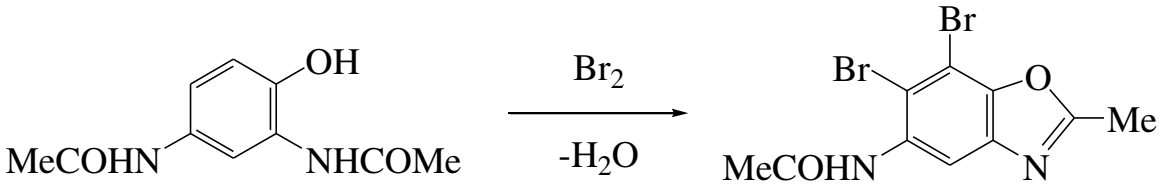
В тоже время ранее показано, что 1,3-дибром-2-бензамидоантрахинон при нагревании превращается в антроксазол за счет дегидробромирования [143]:



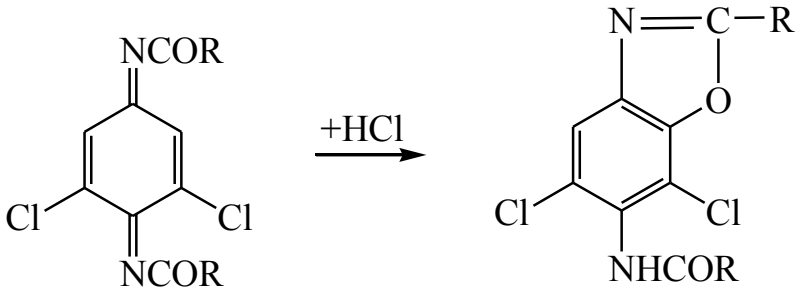
Аналогичное превращение наблюдается и для соответствующих производных 1,4-нафтохинона при кипячении с уксусным ангидридом и следами серной кислоты в результате реакции дегидрохлорирования [144]; при этом отмечено, что активирующую роль в этих процессах имеет хиноидная группировка:



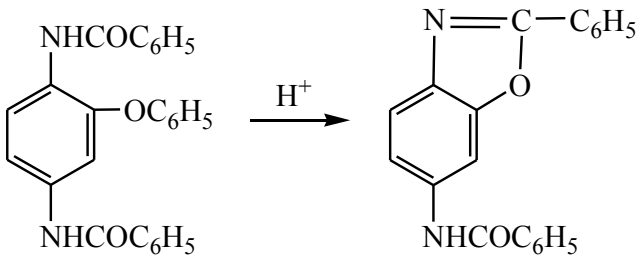
Бензоксазолы образуются также при действии избытка брома на 2,4-диацетиламинофенол [145]



при гидрохлорировании *пара*-хинондипивалимидов в петролейном эфире [146]



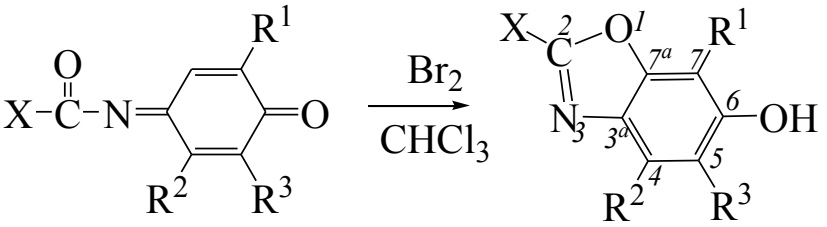
и в результате обработки *пара*-хинондибензимида серной кислотой в бензоле [147]



Авторы отмечают, что образованию бензоксазолов при гидрохлорировании способствует наличие двух атомов хлора в положениях 2 и 6 хиноидного ядра [146] и наличие протонов в реакционной смеси [146, 147].

На основании вышеизложенного можно предположить, что производные N-ацетил- и N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов в условиях электрофильного катализа могут образовывать соответствующие оксазолы.

Мы провели исследования взаимодействия брома с различными N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинонмоноиминами (схема 3.22).



(3.22)

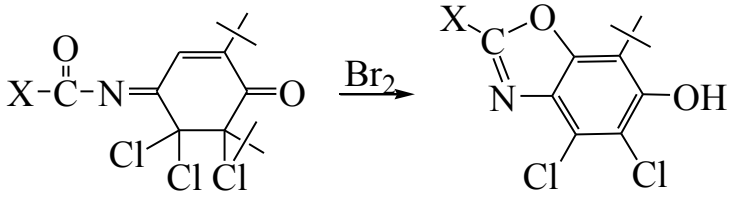
2.3б, 3.38б, 3.39б, 3.82а, б, 3.83а, б, е, 3.84а, б, 3.85б, в, е, 3.86а, б, г, 3.87а–д, 3.88а–д

3.89а, б, 3.90а, б, е, 3.91а, б, 3.92б, в, е, 3.93а, б, г, ж, 3.94а–д, ж, 3.95а–д, ж

2.3, 3.38, 3.39: X =Me; **2.3:** R^1 =*i*-Pr, R^2 = Me, R^3 = H (б);. **3.38:** R^1 =*i*-Pr, R^2 = Me, R^3 = Cl (б); **3.39:** R^1 =*i*-Pr, R^2 = Me, R^3 = Br (б); **3.82–3.95:**X = C_6H_5 (а), 4-$CH_3C_6H_4$ (б), 4-ClC_6H_4 (в), 4-$NO_2C_6H_4$ (г), 3-$NO_2C_6H_4$ (д), 4-Br-3-$MeOC_6H_3$ (е), Me (ж); **3.82, 3.89:**R^1 = Me, R^2 = R^3 = Cl; **3.83, 3.90:**R^1 = Me, R^2 = R^3 = Br; **3.84, 3.91:**R^2 = Me, R^1 = R^3 = Cl; **3.85, 3.92:**R^2 = Me, R^1 = R^3 = Br; **3.86, 3.93:**R^2 = Me, R^1 = *i*-Pr, R^3 = H; **3.87, 3.94:**R^2 = Me, R^1 = *i*-Pr, R^3 = Cl; **3.88, 3.95:**R^2 = Me, R^1 = *i*-Pr, R^3 = Br.

Установлено, что в реакции брома с N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинонмоноиминами (2.3б, 3.38б, 3.39б, 3.82–3.88), имеющих одно свободное *орто*-положение относительно иминного атома углерода, в хлороформе при соотношении реагент:бром 1:5 приводит к образованию бензоксазолов (3.89–3.95). Взаимодействие этих же хинониминов с бромом в других растворителях (ДМФА, AcOH, смесь ДМФА-AcOH) при различном соотношении реагентов, или с хлором в любых условиях приводит лишь к галогенированию хиноидного ядра.

Образование бензоксазолов наблюдается и при обработке бромом 4-ароилимино-2,6-ди-*трет*-бутил-5,5,6-трихлор-2-циклогексен-1-онов (3.96а, б) в хлороформе; при этом в полученных бензоксазолах (3.97а, б) присутствует только одна *трет*-бутильная группа (схема 3.23). Подобное замещение *трет*-бутильной группы на атом хлора наблюдалось ранее при хлорировании 4-амино-N-ароил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолов [79, 128] и в реакции 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинон-4-оксима с S_2Cl_2 в присутствии N-этилдиизопропиламина и N-хлорсукцинимида в тетрагидрофуране [148].



(3.23)

3.96а, б 3.97а, б

3.96, 3.97:X = C_6H_5 (а), 4-$CH_3C_6H_4$ (б).

Состав и строение синтезированных бензоксазолов (3.89–3.95, 3.97) доказаны с помощью данных элементного анализа, ИК, ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C спектроскопии. В ИК-спектрах присутствует поглощение в областях, характерных для групп C=N, OH – 1610, 3500 см$^{-1}$ и отсутствуют сигналы в области 1630–1655 см$^{-1}$, характерной для группы C=O. Особенностью спектров ЯМР ^{1}H данных соединений является наличие уширенного синглета протона группы OH в области 5.83–6.20 м.д., отсутствие сигнала протонов бензольного ядра бензоксазола и существенный сдвиг сигнала метильных групп в более слабое поле (2.48–3.22 м.д.) по сравнению с соответствующими аминофенолами.

С целью подтверждения строения полученных соединений мы выполнили РСА 5-бром-7-изопропил-4-метил-2-(4-нитрофенил)-1,3-бензоксазол-6-ола (3.95г) (рисунок 3.1).

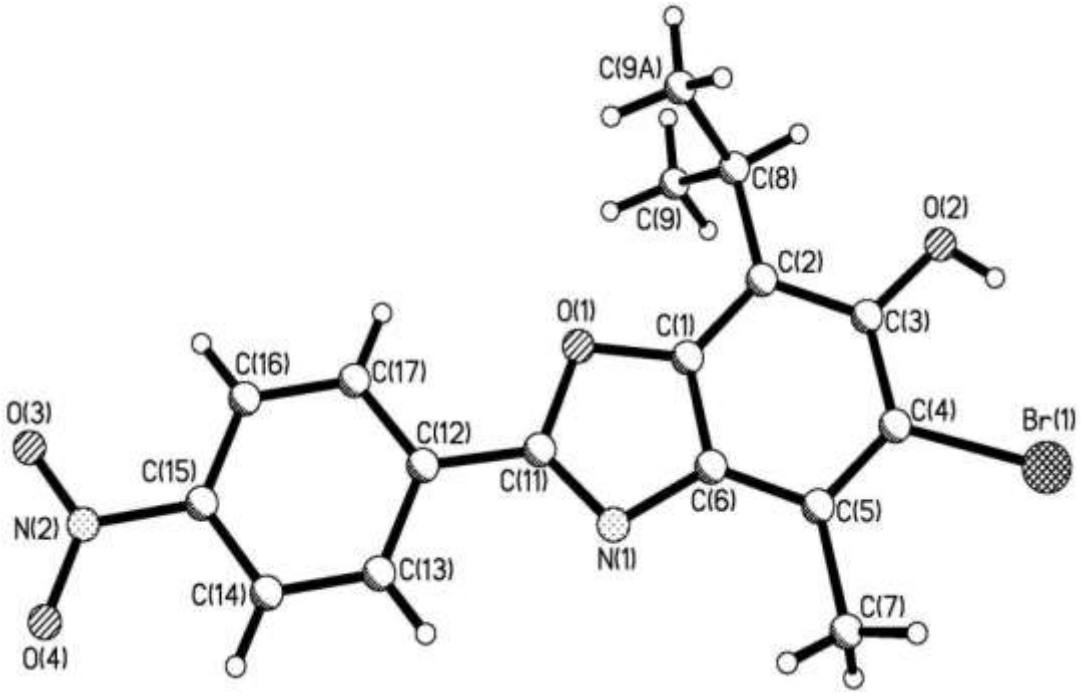
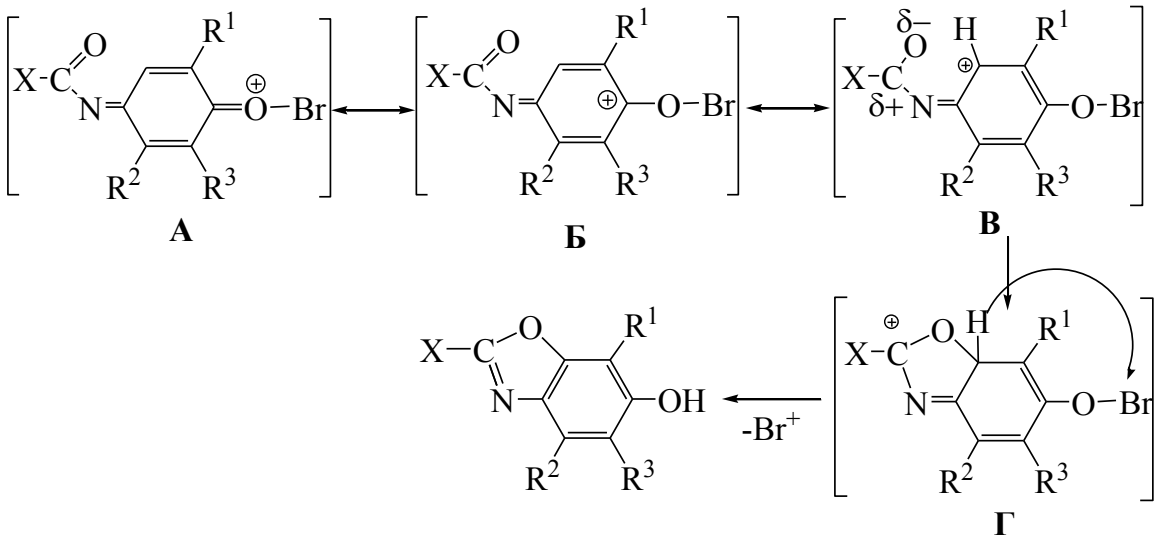


Рисунок 3.1 – Структура 5-бром-7-изопропил-4-метил-2-(4-нитрофенил)-1,3-бензоксазол-6-ола (3.95г) в соответствии с данными РСА.

В кристалле все неводородные атомы молекулы соединения (3.95г) за исключением метильных групп *изо*-пропильного заместителя лежат в одной плоскости. Такая конформация стабилизирована аттрактивными внутримолекулярными взаимодействиями $O^{2}\ldots H^{8A}$ 2,33 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов составляет 2,46 Å [149]), $Br^{1}\ldots H^{7A}$ 2,85 (3.13 Å) и $Br^{1}\ldots H^{2A}$ 2,56 Å, которые можно рассматривать как очень слабые внутримолекулярные

водородные связи ввиду малых значений углов D–H…A: C^{8}–H^{8A}…O^{2} 111 град., C^{7}–H^{7A}…Br^{1} 105 град. и O^{2}–H^{2A}…Br^{1} 126 град. По этой же причине *изо*-пропильная группа развернута таким образом, что связь C^{8}–H^{8A} копланарна бициклическому фрагменту (торсионный угол C^{3}–C^{2}–C^{8}–H^{8A} 0 град.).

Образование производных бензоксазола при действии брома на хинонмоноимины можно объяснить следующим образом. Мы предполагаем, что при обработке бромом хинонмоноиминов (2.3б, 3.38б, 3.39б, 3.82–3.88) вначале происходит образование интермедиата, который существует как наложение трёх граничных структур (**А**), (**Б**) и (**В**). Для граничной структуры (**В**) возможно замыкание цикла с образованием интермедиата (**Г**), последующая внутримолекулярная перегруппировка которого приводит к образованию соответствующего бензоксазола (схема 3.24).



(3.24)

Таким образом, разработан простой метод синтеза 6-гидрокси-2-метил(арил)-1,3-бензоксазолов при обработке бромом различных N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинонмоноиминов, имеющих одно свободное положение 3 или 5 хиноидного ядра, что является простым методом синтеза новых гетероциклических соединений.

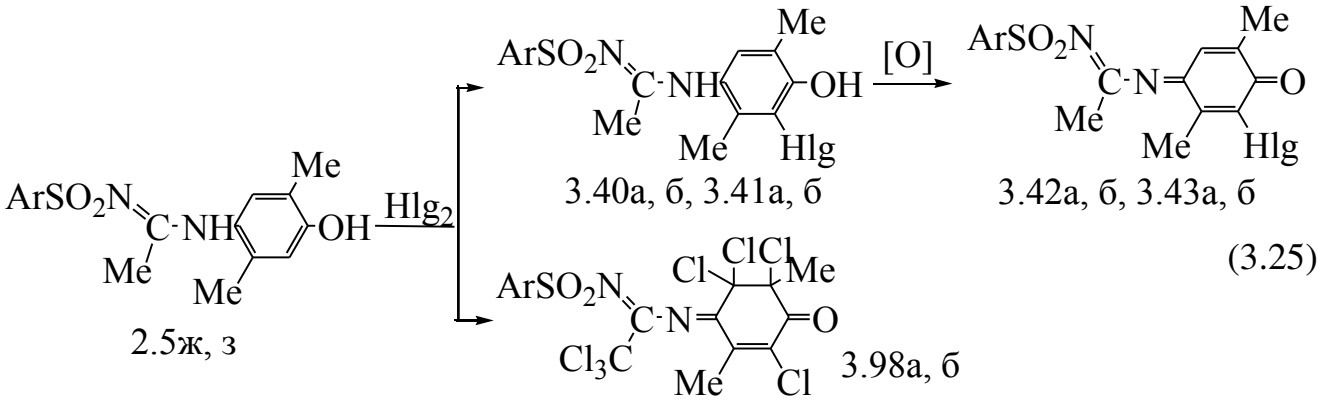
3.4.3. Галогенирование N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2,5-диалкил-4-аминофенолов

Бромирование N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2,5-диалкил-4-аминофенолов (2.5ж–м) проводили раствором брома в соответствующем

растворителе при соотношении реагентов 1:5, хлорирование – газообразным хлором до полного насыщения реакционного раствора хлором. В качестве растворителей использовали хлороформ, уксусную кислоту, ДМФА и смесь ДМФА–AcOH 1:5.

При бромировании 2,5-диметилпроизводных аминофенолов (2.5ж, з), независимо от используемого растворителя – хлороформ или уксусная кислота, как и при хлорировании в хлороформе получены N-[арилсульфонил-имино(метил)метил]-2,5-диметил-6-галоген-4-аминофенолы (3.40а, б, 3.41а, б). При хлорировании же аминофенолов (2.5ж, з) в уксусной кислоте образуются лишь продукты максимальной степени хлорирования – N-[арилсульфонил-имино(трихлорметил)метил]-3,6-диметил-2,5,5,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-оны (3.98а, б) (схема 3.25, приложение А.11, Б.11, В.3), т.е. хлорируется не только ароматическое ядро, но и метильная группа имидоильного фрагмента.

В связи с тем, что спектры ЯМР ^{1}H хинонмоноиминов более информативны, чем спектры ЯМР ^{1}H соответствующих аминофенолов, полученные соединения (3.40а, б, 3.41а, б) превращали в соответствующие N-[арилсульфонилимино-(метил)метил]-2,5-диметил-6-галоген-1,4-бензохинонмоноимины (3.42а, б, 3.43а, б) окислением тетраацетатом свинца в уксусной кислоте (см. схему 3.25), спектры ЯМР ^{1}H которых и исследовали. Строение соединений (3.42а, б, 3.43а, б) подтверждено встречным синтезом – гидрогалогенированием хинонмоноиминов (2.6ж, з), приведенным на схеме 3.14.



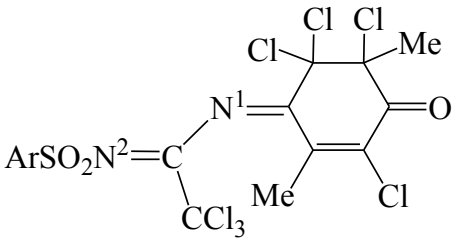
(3.25)

2.5: Ar=4-$CH_3C_6H_4$ (ж), 4-ClC_6H_4 (з); **3.40–3.43, 3.98:** Ar=4-$CH_3C_6H_4$ (а), 4-ClC_6H_4 (б); **3.40, 3.42:** Hlg = Cl; **3.41, 3.43:** Hlg = Br.

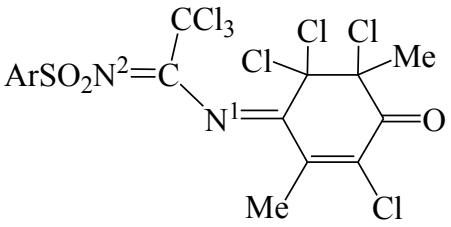
В спектрах ЯМР ^{1}H соединений (3.98а, б) присутствует двойной набор сигналов с процентным соотношением 68:32 и 69:31 (приложение Б.11). Можно

предположить, что для данных соединений, как и для хинониминов (2.6, 2.9), возможно наличие двух видов изомерии: *Z*,*E*-изомерия относительно связи $C=N^1$ циклогексенового ядра и *Z*,*E*-изомерия относительно связи $C=N^2$ имидоильного фрагмента.

Z,*E*-Изомерии относительно связи $C=N^1$ циклогексенового ядра соединений (3.98а, б) соотвествуют изомеры



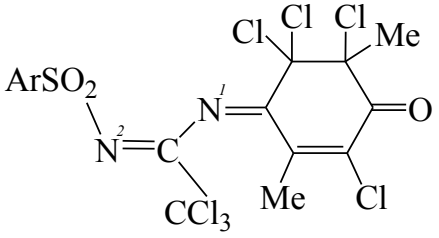
E-изомер



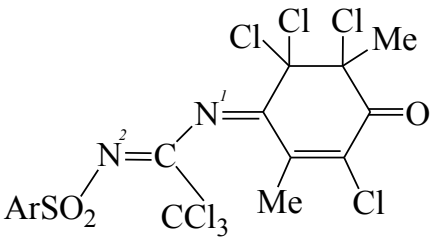
Z-изомер

Ранее установлено, что в аналогичных соединениях, содержащих в положении 3 метильную группу, а в положении 5 – два атома хлора у sp^3-гибридизованного атома углерода, данный вид изомерии из-за быстрой *Z*,*E*-изомеризации в спектрах ЯМР ^{1}H не проявляется. Соответственно, следует ожидать, что и в нашем случае *Z*,*E*-изомеризация атома N^1 также является быстрой в шкале времени ЯМР [42, 79].

Z,*E*-Изомерии относительно связи $C=N^2$ имидоильного фрагмента соединений (3.98а, б) соотвествуют изомеры



E-изомер



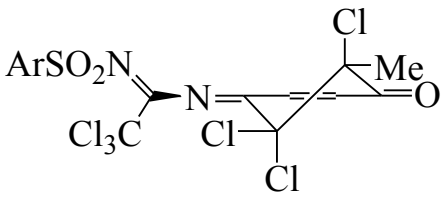
Z-изомер

Наличие у связи $C=N^2$ двух объемных заместителй – групп CCl_3 и SO_2, по-видимому, делает невозможным существование *Z*-изомера, то есть, в спектрах ЯМР ^{1}H должен проявляться только *E*-изомер соединений (3.98а, б).

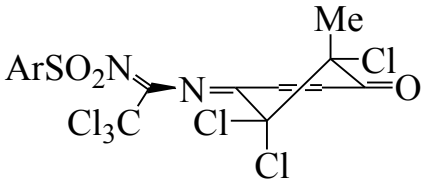
Соответственно оба вида *Z*,*E*-изомерии не должны приводить к образованию наблюдающегося двойного набора сигналов.

Анализ химических сдвигов и характера сигналов позволяет предположить, что двойной набор сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H соединений (3.98а, б) обусловлен

наличием заторможенных конформеров **А** и **Б**, в которых наблюдается различное пространственное расположение групп Alk и Cl у sp^3-гибридизованного атома углерода.



3.98а, б **А**



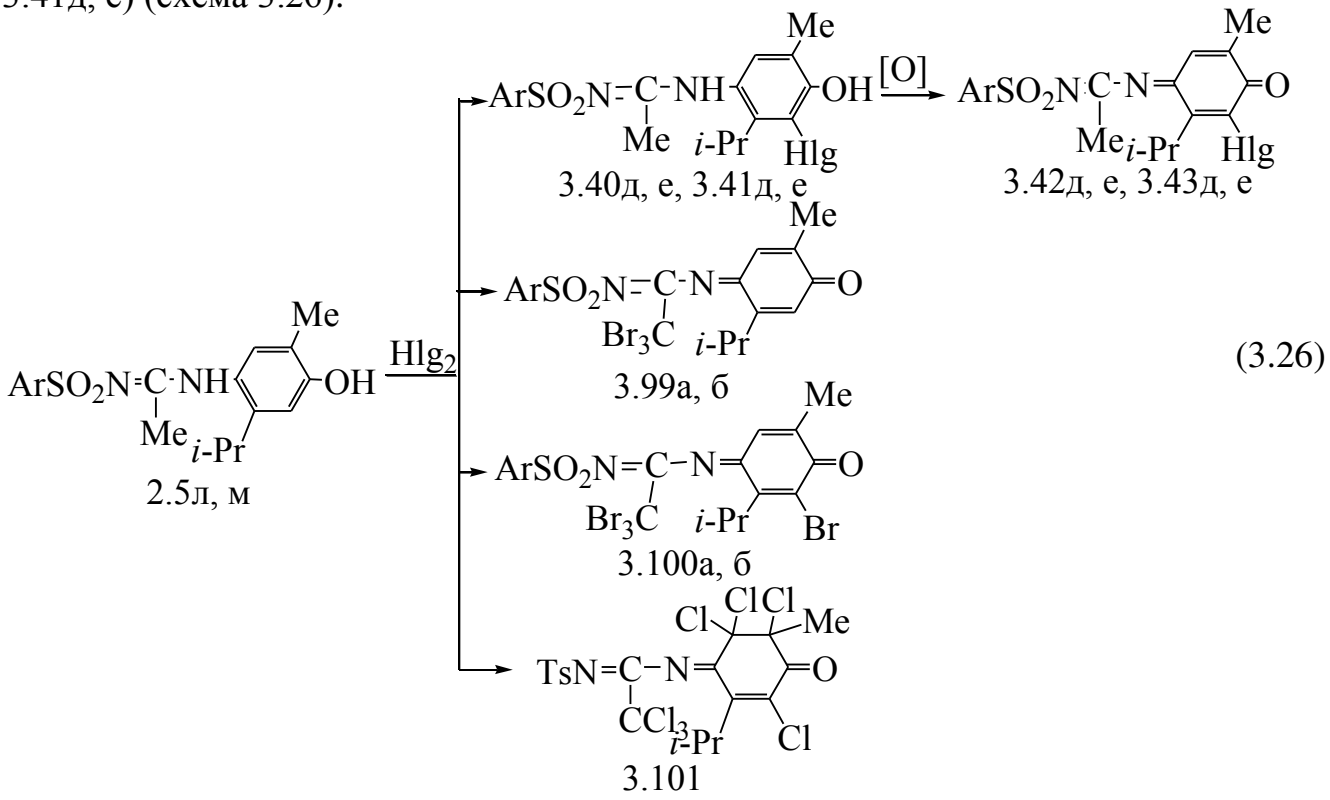
3.98а, б **Б**

Двойной набор сигналов в спектре ЯМР ^{13}C соединения (3.98б) также соответствует конформерам **А** и **Б**. Синглет атома углерода группы CCl_3 проявляется в области 30,88 м.д., а два синглета атома C^5 (CCl_2) – в области 92,75–93,05 м.д. Особенностью данного спектра является то, что атом углерода группы $\underline{C}^6$ (Me)Cl проявляется в виде двух уширенных синглетов (71,37 и 88,35 м.д.). Химический сдвиг атома углерода C^6 71,37 м.д. соответствует конформеру **А** с экваториально расположенной метильной группой, а химический сдвиг 88,35 м.д. – конформеру **Б** с аксиально расположенной метильной группой. Отнесение химических сдвигов C^6 проведено на основании наблюдавшегося ранее удвоения химических сдвигов sp^3-гибридизованных атомов углерода циклогексенового ядра в спектрах ЯМР ^{13}C 3,5-диметил- [79, 122], 2,6-ди-*изо*-пропил- [79, 127] и 2,6-ди-*трет*-бутил- [79, 128] N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов – для атома углерода C^6 с экваториально расположенной *изо*-пропильной группой характерен химический сдвиг при 74,4 м.д., с аксиально расположенной – при 83,5–83,9 м.д. [79].

Таким образом, при хлорировании N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2,5-диметил-4-аминофенолов (2.5ж, з) основными продуктами реакции являются циклогексеновые соединения (3.98а, б), существующие в шкале времени ЯМР ^1H в виде двух стабильных конформеров, различающихся экваториальным или аксиальным расположением метильной группы у sp^3-гибридного атома углерода циклогексенового кольца. Поскольку известно, что экваториальное расположение метильной группы указывает на *транс*-присоединение молекулы галогена к двойной связи C=C хиноидного ядра, а аксиальное – на *цис*-присоединение [79], можно утверждать, что хлорирование N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2,5-

диметил-4-аминофенолов (2.5ж, з) осуществляется путем параллельного *цис*- и *транс*-присоединения.

Бромирование и хлорирование в хлороформе N-[арилсульфонилимино-(метил)метил]-2-метил-5-изопропил-4-аминофенолов (2.5л, м), как и в случае 2,5-диметилпроизводных (2.5ж, з), приводит к исключительному образованию продуктов моногалогенирования в положение 6 аминофенольного ядра (3.40д, е, 3.41д, е) (схема 3.26).



(3.26)

2.5: Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (л), 4-ClC_6H_4 (м); **3.40–3.43,** Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (д), 4-ClC_6H_4 (е); **3.40, 3.42:**Hlg = Cl; **3.41, 3.43:**Hlg = Br; **3.99, 3.100:** Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (а), 4-ClC_6H_4 (б).

Использование в качестве растворителя ДМФА кардинально изменяет направление реакции бромирования – основным процессом становится бромирование метильной группы имидоильного фрагмента с последующим монобромированием аминофенольного ядра и его окислением до соответствующего хинонимина (3.99а, б, 3.100а, б). Хлорирование аминофенола (2.5л) в CH_3CO_2H или ДМФА, как и ранее, приводит лишь к продуктам максимальной степени хлорирования (3.101) (схема 3.26); в случае же аминофенола (2.5м) образуется продукт монохлорирования (3.40е), вероятно, вследствие выведения его из сферы реакции из-за низкой растворимости.

Полученный результат свидетельствует о том, что раствор брома в ДМФА является более сильным как бромирующим агентом, так и окислителем, приближающимся по этим характеристикам к раствору хлора в хлороформе.

Для соединения (3.101) характерны те же виды изомерии, что и для соединений (3.98а, б). В спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C присутствует двойной набор сигналов, соответствующий конформерам **А** и **Б** с экваториальным и аксиальным расположением метильной группы, соответственно. В спектре ЯМР ^{13}C синглет атома углерода группы CCl_3 проявляется при 32,89 м.д., а два синглета атома C^{5} (CCl_2) – в области 93,76–93,95 м.д. Конформеру **А** с экваториально расположенной метильной группой соответствует уширенный синглет атома углерода C^{6} (71,35 м.д.), а конформеру **Б** с аксиально расположенной метильной группой – сигнал с 89,71 м.д.

Протоны метильных групп *изо*-пропильной группы в спектре ЯМР ^{1}H соединения (3.101) проявляются в виде мультиплета. Данные особенности спектров обусловлены диастереотопностью метильных групп *изо*-пропильного фрагмента [аналогичное удвоение наблюдается в спектрах ЯМР ^{1}H хинонмоноиминов (3.99а, б, 3.100а, б)].

С целью подтверждения строения соединения (3.101) мы выполнили его РСА (рис. 3.2). Результаты РСА полностью подтвердили предложенное строение – в молекуле присутствует стерически перегруженный узел N^{1}–$C^{19}(CCl_3)$=N^{2} (см. рис. 3.2), что обусловлено наличием объемного заместителя 4-$MeC_6H_4SO_2$ у атома азота N^{2} и трех атомов хлора у атома углерода C^{11}. Причем, молекула соединения (3.101) находится в кристалле в виде *Z*-изомера – заместитель у атома азота N^{1} *син*-расположен по отношению к связи C^{2}–C^{3} с sp^{3}-гибридизованными атомами углерода.

В спектрах ЯМР ^{1}H соединений (3.99а, б) присутствуют синглеты протонов метильных групп, химические сдвиги которых соответствуют синглетам протонов метильных групп хиноидного ядра (см. прилож. Б.11). В спектрах ЯМР ^{1}H хинонмоноиминов (3.99а, б, 3.100а, б), в отличие от хинонмоноиминов (2.6л, м, 3.43д, е), протоны метильных групп *изо*-пропильной группы проявляются в виде

двух дублетов (см. прилож. Б.11), что можно объяснить их различным пространственным расположением. Подобное удвоение ранее наблюдалось в продуктах галогенирования N-арилсульфонил- [127, 128, 150–152] и N-ароил- [121, 122, 127, 128] 1,4-бензохинонмоноиминов.

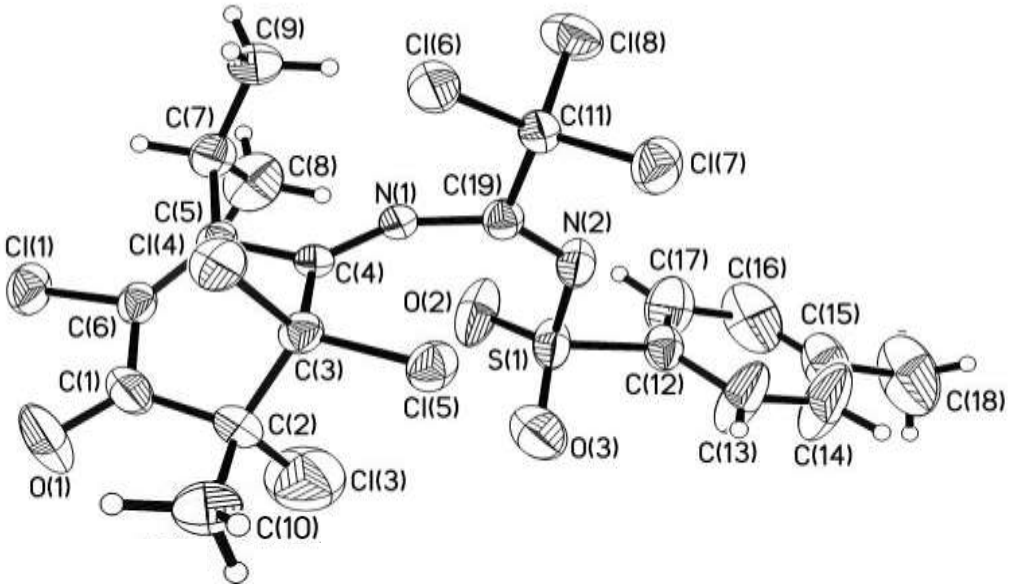
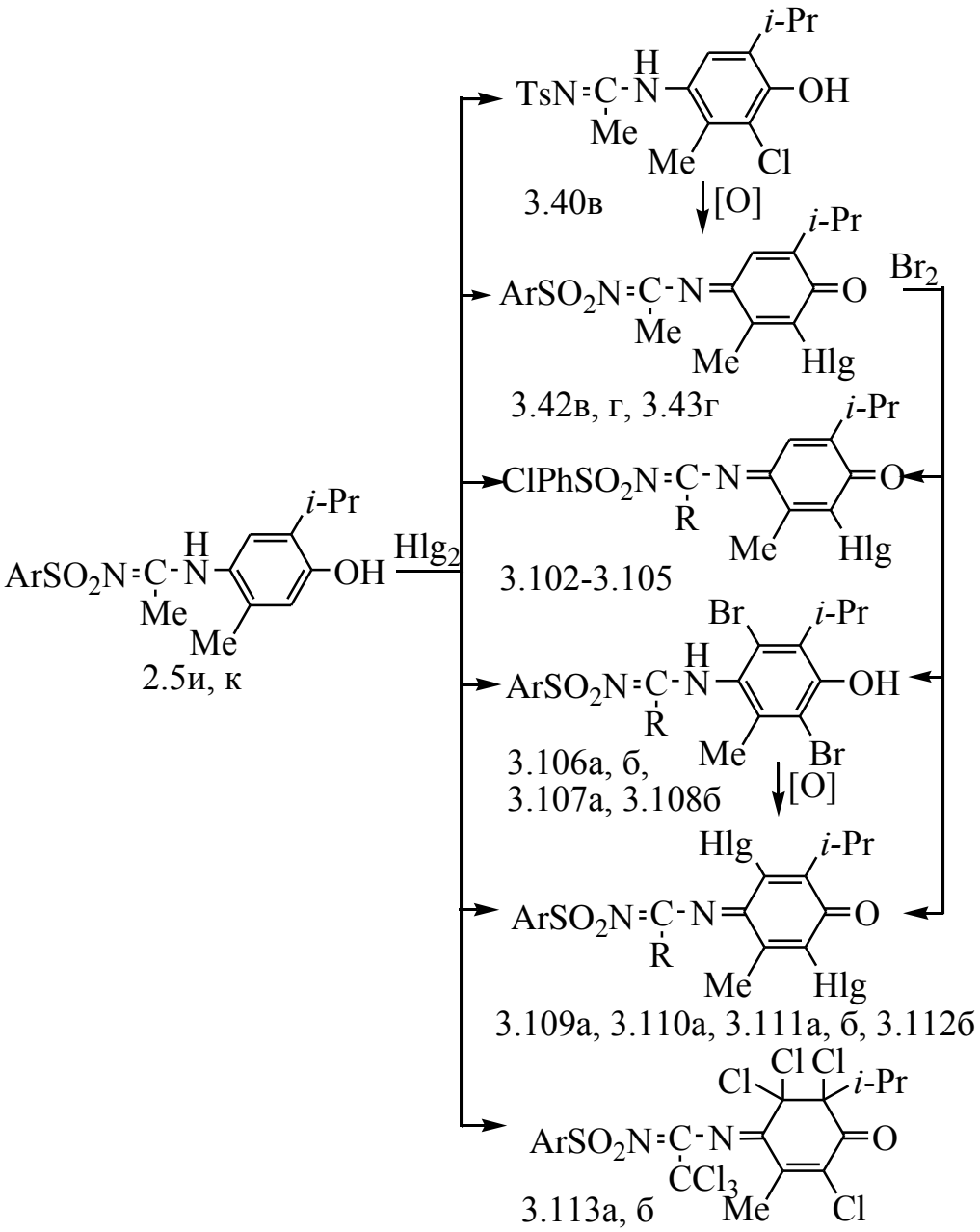


Рисунок 3.2 – Структура N-[4-(толилсульфонил)имино(трихлорметил)-метил]-3-*изо*-пропил-6-метил-2,5,5,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-она (3.101) в соответствии с данными РСА.

Бромирование изомерных N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-3-*изо*-пропил-6-метил-4-аминофенолов (2.5и, к) в целом приводит к аналогичным результатам: в хлороформе – к продуктам бромирования в аминофенольное ядро (3.106, 3.107), а в уксусной кислоте и ДМФА – к образованию соответствующих бромпроизводных 1,4-бензохинонмоноиминов (3.43г, 3.102, 3.103, 3.109а, 3.110а). Исключение составляет бромирование аминофенола (2.5к) в хлороформе, приводящее к образованию соответствующих бромпроизводных 1,4-бензохинонмоноимина (3.102, 3.103) (схема 3.27, приложение А.11, Б.11).

Хлорирование 4-аминофенолов (2.5и, к) в хлороформе приводит к результатам, аналогичным реакции бромирования – образованию 6-хлорпроизводных аминофенола (2.5и) и окисленной формы аминофенола (2.5к). Использование в качестве растворителя реакции хлорирования CH_3CO_2H или ДМФА приводит к смеси продуктов (3.111а, б и 3.113а, б) с преобладающим вкладом соединений с максимальной степенью хлорирования (3.113а, б).

При галогенировании 4-аминофенолов (2.5и, к) наблюдается параллельное галогенирование метильной группы имидоильного фрагмента – образуются производные различной степени замещения с группами CH_2Br (3.102, 3.106а, б, 3.109а), $CHBr_2$ (3.103, 3.107а, 3.110а), CCl_3 (3.111а, б, 3.113а, б).



(3.27)

2.5: Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (и), 4-ClC_6H_4 (к); **3.40, 3.42, 3.43:** Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (в), 4-ClC_6H_4 (г); **3.40, 3.42:**Hlg = Cl; **3.43:** Hlg = Br; **3.106–3.113:** Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (а), 4-ClC_6H_4 (б); **3.102, 3.109:** R = CH_2Br, Hlg = Br; **3.103, 3.110:** R = $CHBr_2$, Hlg = Br; **3.104, 3.111:** R = CCl_3, Hlg = Cl; **3.105, 3.1-12:** R = CBr_3, Hlg = Br; **3.106:** R = CH_2Br; **3.107:** R = $CHBr_2$; **3.108:** R = CBr_3.

В индивидуальном виде выделены соединения (3.40в, 3.42в, г, 3.43г, 3.102 – 3.105, 3.112б), причем хинонмоноимины (3.102, 3.103, 3.105) удалось выделить

только с помощью колоночной хроматографии.

Спектральные характеристики полученных аминофенолов (3.106б, 3.108б) и хинонмоноиминов (3.109а, 3.110а, 3.112б) представлены в приложении Б.11. В спектрах ЯМР ^{1}H протоны группы CH_2Br соединений (3.102, 3.106а, б, 3.109а) проявляются при 4,14–4,26 м.д., группы $CHBr_2$ соединений (3.103, 3.107а, 3.110а) – при 6,04–6,15 м.д. В спектрах ЯМР ^{13}C хинонмоноиминов (3.105, 3.112б) синглет атома углерода группы CBr_3 проявляется при 32,98 м.д. Характерной особенностью спектров ЯМР ^{1}H соединения (3.106б) является проявление протонов группы CH_2Br в виде дублета дублетов при 4,56–4,67 м.д., что обусловлено спин-спиновым взаимодействием с протоном соседней группы NH (см. прилож. Б.11).

В спектрах соединений (3.105, 3.106б, 3.108б, 3.109а, 3.110а, 3.112б) протоны *изо*-пропильной группы проявляются в виде дублета дублетов, что как и в случае хинонмоноиминов (3.99а, б, 3.100а, б, 3.101), вызвано диастереотопностью метильных групп *изо*-пропильного фрагмента.

С целью подтверждения строения соединения (3.105) мы выполнили его РСА (рис. 3.3), который полностью подтвердил предложенное строение соединения (3.105) – хинонмоноимин, содержащий один атом брома в хиноидном ядре и группу CBr_3 в имидоильном фрагменте.

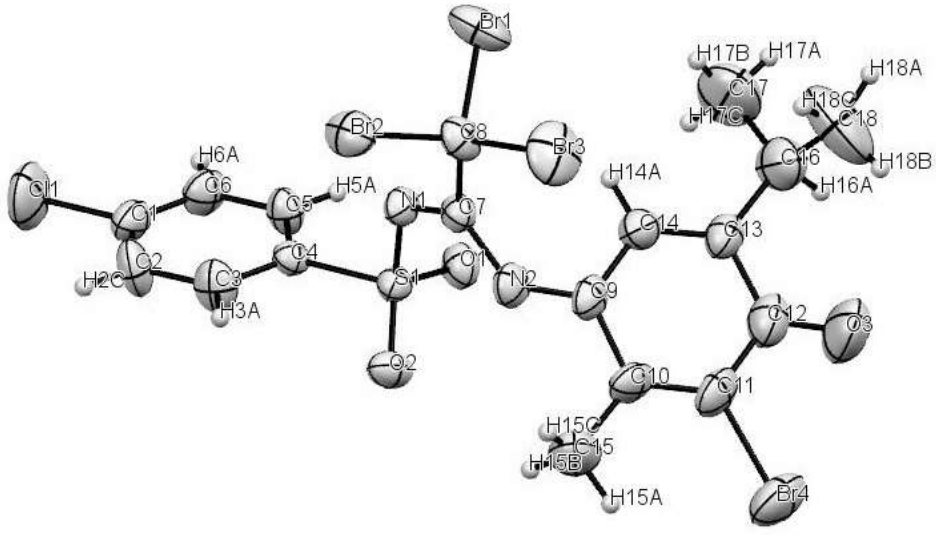


Рисунок 3.3 – Структура N-[4-(хлорфенилсульфонил)имино-(трибромметил)метил]-6-*изо*-пропил-3-метил-2-бром-1,4-бензохинонмоноимина (3.105) в соответствии с данными РСА.

Таким образом, в результате галогенирования N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2,5-диалкил-4-аминофенолов (2.5ж–м) впервые получены продукты с различной степенью галогенирования метильной группы имидоильного фрагмента. Следует отметить, что в случае 2-метил-5-*изо*-пропил-4-аминофенолов (2.5л, м), содержащих *изо*-пропильную группу в *орто*-положении по отношению к связи C–NH, галогенирование метильной группы имидоильного фрагмента протекает наиболее легко — при бромировании выделены хинонмоноимины (3.99а, б), не содержащие атомов галогена в хиноидном ядре, то есть бромированию подверглась только метильная группа имидоильного фрагмента (см. схему 3.26).

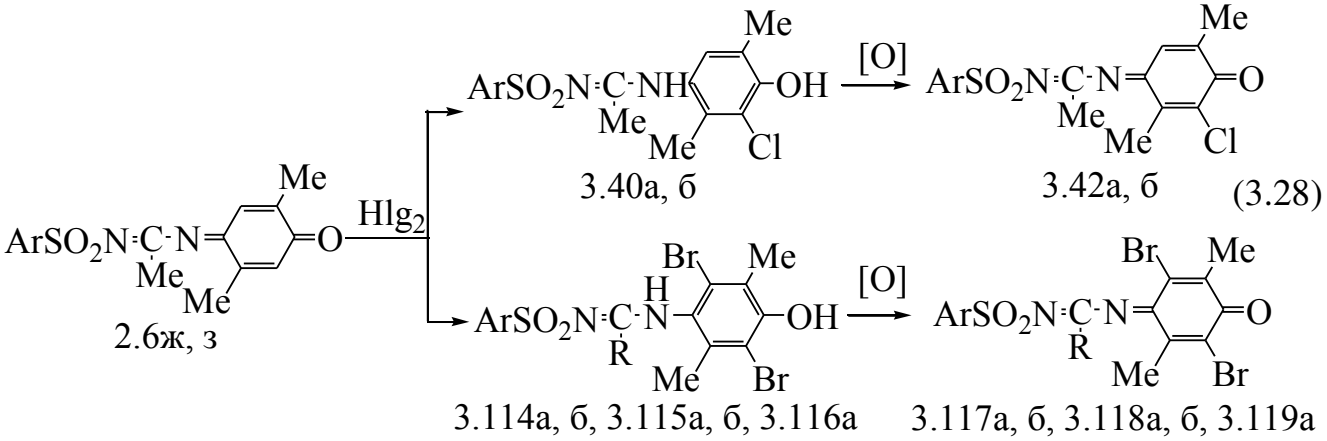
С другой стороны, наличие *изо*-пропильной группы в *орто*-положении по отношению к связи C–OH значительно облегчает галогенирование аминофенольного ядра – получено большое количество продуктов галогенирования с различным количеством атомов галогена в аминофенольном/хиноидном ядре (см. схему 3.27).

3.4.4 Галогенирование N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов

Бромирование N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6ж, з) приводит к сложной смеси продуктов, идентификация которых проводилась после окисления реакционной смеси (схема 3.28). В результате получены смеси хинонмоноиминов с различной степенью бромирования метильной группы имидоильного фрагмента – CH_2Br (3.117а, б), $CHBr_2$ (3.118а, б), CBr_3 (3.119а) (приложение А.11, Б.11, В.3). Следует отметить, что при взаимодействии галогенов с N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминами наблюдалось галогенирование метильных групп хиноидного ядра хинонмоноиминов [79].

Строение соединений (3.117а, б, 3.118а, б, 3.119а) установлено на основании данных спектров ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C и ИК-спектров (приложение Б.11). В спектрах ЯМР ^{1}H присутствуют синглеты, химические сдвиги которых характерны для метильных групп хиноидного ядра, и уширенные синглеты протонов групп CH_2Br

(4,26–4,27 м.д.), $CHBr_2$ (6,16 м.д.). В спектрах ЯМР ^{13}C присутствуют синглеты атомов углерода метильных групп хиноидного ядра в области 19,15–21,66 м.д. и групп CH_2Br (29,71 м.д.), $CHBr_2$ (31,58 м.д.), CBr_3 (37,42 м.д.).



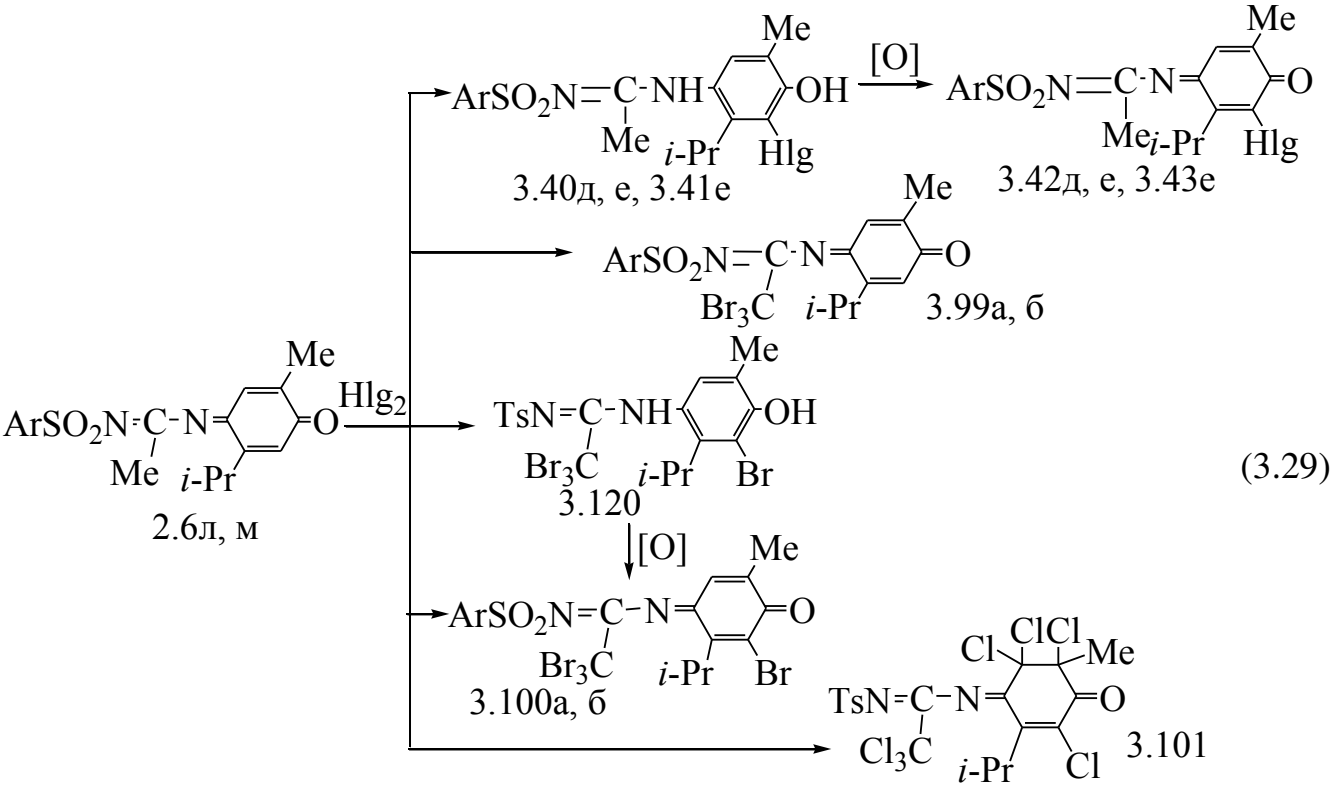
2.6: Ar=4-$CH_3C_6H_4$ (ж), 4-ClC_6H_4 (з); **3.40, 3.42, 3.114–3.119:** Ar=4-$CH_3C_6H_4$ (а), 4-ClC_6H_4 (б); **3.40, 3.42:** Hlg = Cl; **3.114, 3.117:** R=CH_2Br; **3.115, 3.118:** R = $CHBr_2$; **3.116, 3.119:** R = CBr_3.

В результате бромирования N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2-метил-5-*изо*-пропил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6л, м) получены как продукты исключительного бромирования по хиноидному кольцу (3.41е) или метильной группе имидоильного фрагмента (3.99а, б), так и бромирования по обоим направлениям (3.100а, б, 3.120) (схема 3.29); в результате реакции образуется как соответствующие аминофенолы (3.41е, 3.120), так и производные 1,4-бензохинонмоноиминов (3.99а, б, 3.100а, б). Образование аминофенолов обусловлено окислением бромоводорода первоначально образующимися 1,4-бензохинонмоноиминами, как доказано в разделе 3.3.

При бромировании N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-3-*изо*-пропил-6-метил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6и, к) получены аналогичные результаты (схема 3.30).

Хлорирование N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6ж–к) приводит в основном к образованию соответствующих монохлорзамещенных аминофенолов (3.40а, б, г, д, е) и N-[арилсульфонилимино(трихлорметил)метил]-3,6-диалкил-2,5,5,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-онов (3.101, 3.113а, б). Образование последних преимущественно

наблюдается при использовании в качестве растворителя уксусной кислоты и особенно ДМФА и сопровождается исчерпывающим хлорированием метильной группы имидоильного фрагмента.



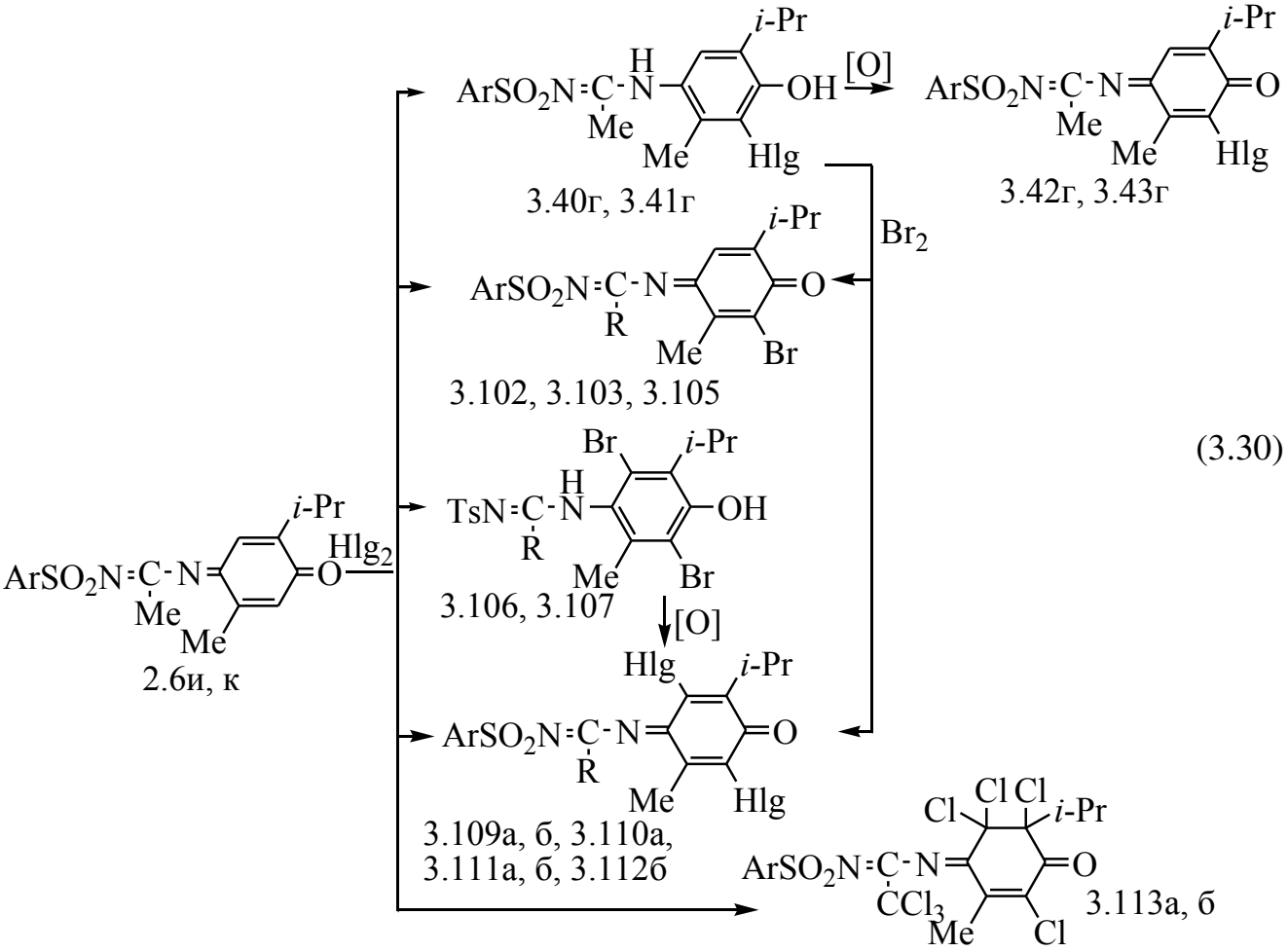
(3.29)

2.6: Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (л), 4-ClC_6H_4 (м); **3.40–3.43:** Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (д), 4-ClC_6H_4 (е); **3.40, 3.42:**Hlg = Cl; **3.41, 3.43:**Hlg = Br; **3.99, 3.100:** Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (а), 4-ClC_6H_4 (б).

Следует отметить, что при галогенировании 2,5-диалкил-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6ж–м), как и их воостановленных форм – аминофенолов (2.5ж–м), впервые обнаружено галогенирование метильной группы имидоильного фрагмента $ArSO_2N{=}C(Me){-}N{=}$ с вхождением до трех атомов галогена. Причем, в случае 2-метил-5-*изо*-пропил-производных (2.5л, м, 2.6л, м) получены продукты, в которых выявлено галогенирование только метильной группы имидоильного фрагмента.

Согласно литературным данным алкильные группы легко атакуются галогенами в условиях, способствующих образованию радикальных частиц [140]. Как известно, галогенамиды сульфокислот являются хорошими галогенирующими агентами и поставщиками активных радикальных частиц галогена, легко вступающих в реакции радикального замещения. Можно предположить, что при действии галогенов на N-[арилсульфонил-

имино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины и соответствующие аминофенолы наряду с галогенированием хиноидного/аминофенольного ядра происходит замещение атомом галогена атома водорода в группе $ArSO_2N^2{=}C(Me){-}N^1H{-}$, так как наличие группы $ArSO_2N$ в данных соединениях значительно увеличивает нуклеофильность атома N^1 (см. раздел 2.4). Затем происходит отщепление атома галогена в виде радикальной частицы и быстрое радикальное галогенирование соседней метильной группы.



(3.30)

2.6: Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (и), 4-ClC_6H_4 (к); **3.40–3.43:** Ar = 4-ClC_6H_4 (г); **3.40, 3.42:** Hlg = Cl; **3.41, 3.43:** Hlg = Br; **3.109–3.113:** Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (а), 4-ClC_6H_4 (б); **3.102, 3.109:** R = CH_2Br, Hlg = Br; **3.103, 3.110:** R = $CHBr_2$, Hlg = Br; **3.111:** R = CCl_3, Hlg = Cl; **3.105, 3.112:** R = CBr_3, Hlg = Br; **3.106:** R = CH_2Br; **3.107:** R = $CHBr_2$.

В структуре 2-метил-5-*изо*-пропилпроизводных (2.5л, м, 2.6л, м) в положении 3 аминофенольного/хиноидного ядра находится электронодонорная *изо*-пропильная группа, которая способствует еще большему увеличению электронной плотности на атоме N^1 группы $ArSO_2N^2{=}C(Me){-}N^1{=}$ ($ArSO_2N^2{=}C(Me){-}N^1H{-}$). Радикальная частица галогена является электрофильным

реагентом, поэтому она должна легче атаковать участки с более высокой электронной плотностью [140]. В результате для соединений (2.5л, м, 2.6л, м) радикальное галогенирование метильной группы имидоильного фрагмента становится даже более предпочтительным, чем галогенирование хиноидного/аминофенольного ядра.

На основании проведенного эксперимента можно сделать следующие выводы:

– при галогенировании N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм впервые получены продукты различной степени галогенирования метильной группы имидоильного фрагмента, что обусловлено увеличением нуклеофильности атома азота связи C=N хиноидного ядра, которое приводит к возможности радикального галогенирования метильной группы имидоильного фрагмента, протекающего через галогенирование данного атома азота, последующее отщепление радикальной частицы галогена и быстрое радикальное галогенирование соседней метильной группы;

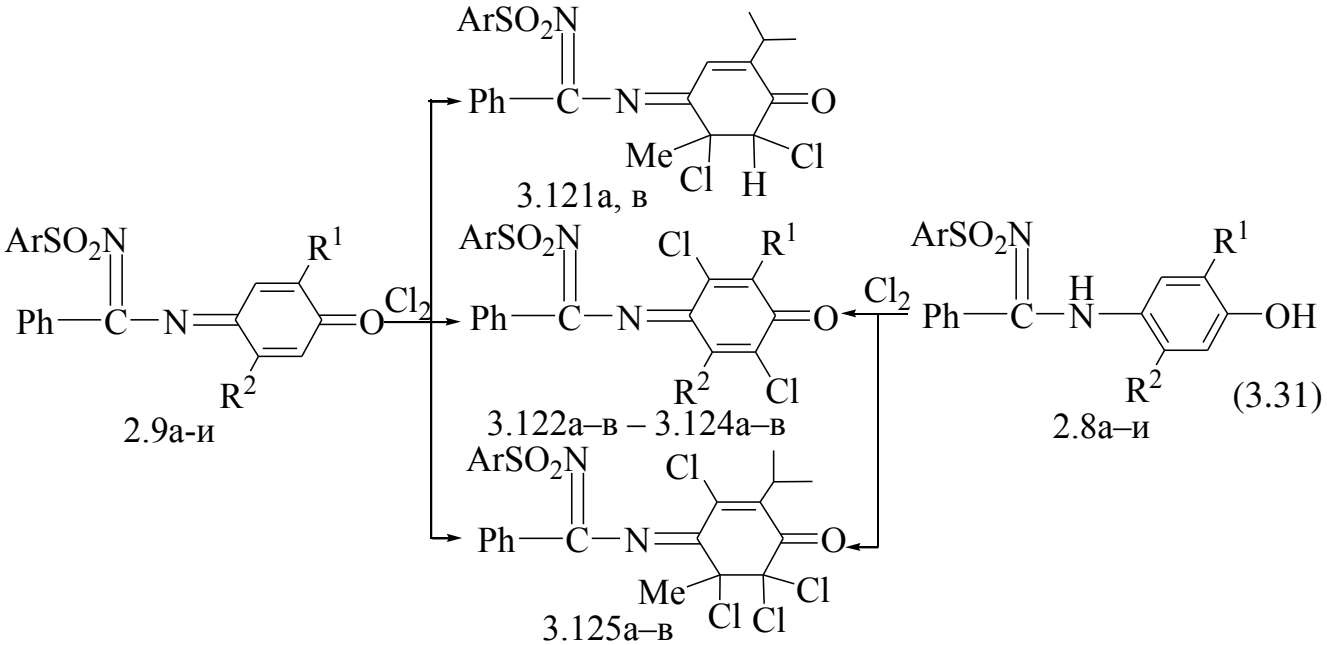
– при хлорировании N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов получены циклогексеновые соединения, содержащие метильную группу как в экваториальном, так и в аксиальном положении у sp^3-гибридизованного атома углерода циклогексенового ядра. Это свидетельствует о том, что присоединение галогенов к двойным связям хиноидного ядра N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов протекает как по *цис*-, так и по *транс*-схеме.

3.4.5 Галогенирование N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов

Хлорирование хинонмоноиминов (2.9а–п) и аминофенолов (2.8а–п) осуществляли газообразным хлором до полного насыщения раствора хлором, бромирование – молекулярным бромом с соотношением реагент:бром 1:3, 1:5, в $CHCl_3$, CH_3CO_2H или смеси ДМФА–CH_3CO_2H 1:5 (схема 3.31).

Основным продуктом хлорирования хинонмоноиминов (2.9а–и) и

аминофенолов (2.8а–и) являются соответствующие 3,6-дихлорпроизводные хинониминов (3.122а–в–3.124а–в) (схема 3.31). В случае производных N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-3-*изо*-пропил-6-метил-4-аминофенолов (2.8г–е) и N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-3-*изо*-пропил-6-метил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9г–е) дополнительно образуются соединения циклогексеновой структуры – 4-[арилсульфонилимино(фенил)метил]имино-2-*изо*-пропил-5-метил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-оны (3.121а, в) и 4-[арилсульфонилимино(фенил)метил]имино-2-*изо*-пропил-5-метил-3,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-оны (3.125а–в).



(3.31)

2.8, 2.9: Ar = C_6H_5 (а, г, ж), 4-$CH_3C_6H_4$ (б, д, з), 4-ClC_6H_4 (в, е, и), R^1=R^2=Me (а–в), R^1=*i*-Pr, R^2=Me (г–е), R^1=Me, R^2=*i*-Pr (ж–и); **3.121–3.125:** Ar = C_6H_5 (а), 4-$CH_3C_6H_4$ (б), 4-ClC_6H_4 (в); **3.122:** R^1=R^2=Me; **3.123:** R^1=*i*-Pr, R^2=Me; **3.124:** R^1=Me, R^2=*i*-Pr.

В спектрах ЯМР ^{1}H соединений (3.121а, в) присутствует уширенный синглет протона H^6 4,62 м.д., а атом H^3 и протоны групп 5-Me и *i*-Pr проявляются в виде двойных наборов очень уширенных сигналов – 6,28, 2,13–2,15, 0,96 и 6,37–6,39, 1,97–2,02, 1,08 м.д., соответственно, в соотношении 1:2. Двойной набор уширенных сигналов свидетельствует о наличии в растворах данных соединений динамического процесса, который, на наш взгляд, может быть связан с процессом *Z,E*-изомеризации относительно связи $C=N^2$, что требует отдельного исследования.

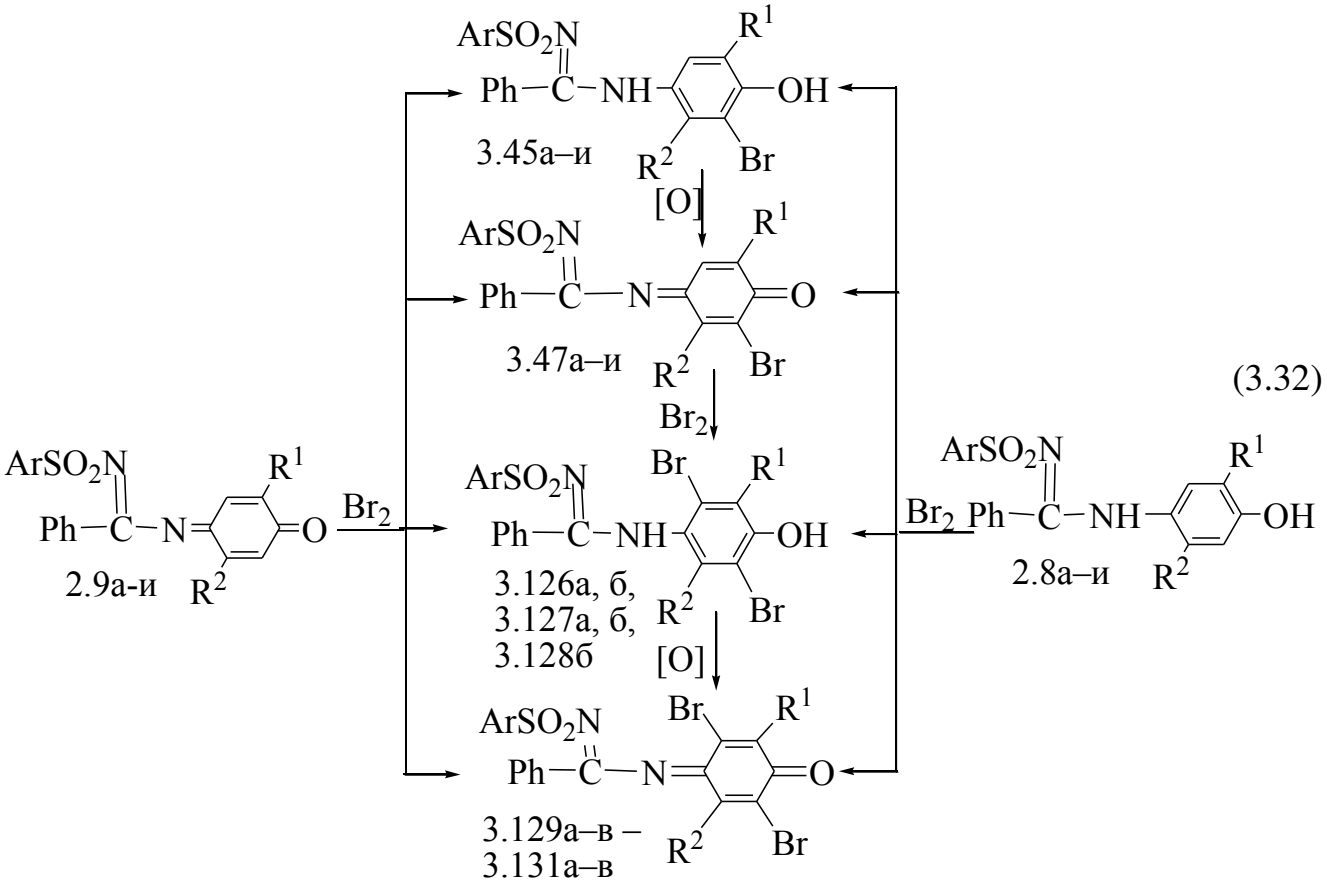
В случае хинонмоноиминов (3.123а–в) сигналы метинового протона *изо*-пропильного фрагмента (3.31–3.42 м.д.) и метильной группы в хиноидном ядре (2.36–2.37 м.д.) сдвинуты в более слабое поле по сравнению с соответствующими сигналами исходных хинонмоноиминов (2.9г–е) – 2,92–3,03 и 2,19–2,22 м.д., что обусловлено влиянием соседних атомов хлора в положениях *3* и *5* хинониминного ядра. В спектрах ЯМР ^{1}H соединений (3.125а–в) синглет метильной группы находится в области 2,21–2,24 м.д., что характерно для метильных групп, находящихся у sp^3-гибридизованного атома углерода.

Характерной особенностью спектров ЯМР ^{1}H хинонмоноиминов (3.123а–в, 3.124а–в) и циклогексеновых соединений (3.125а–в) является удвоение дублетов метильных групп *изо*-пропильного фрагмента. Соединения (3.125а–в) имеют в своей структуре асимметричный атом углерода, что ведет к диастереотопности метильных групп *изо*-пропильных заместителей и проявлению их в спектре удвоенным набором сигналов.

В результате бромирования хинонмоноиминов (2.9а–и) при соотношении субстрат:бром 1:3 в качестве основных продуктов реакции образуются 2,5-диалкил-4-[арилсульфонилимино(фенил)метиламино]-6-бромфенолы (3.45а–и), тогда как при соотношении субстрат:бром 1:5 – 2,5-диалкил-4-[арилсульфонил-имино(фенил)метиламино]-3,6-дибромфенолы (3.126а, б, 3.127а, б, 3.128б) (схема 3.32). При бромировании хинониминов (2.9а, и) в смеси ДМФА–CH_3CO_2H дополнительно образуются бромпроизводные хинониминов (3.129а, 3.131в). Основным результатом бромирования аминофенолов (2.8в–и), наоборот, являются монобромпроизводные соответствующих хинонмоноиминов (3.47), тогда как образование восстановленных форм (3.45) наблюдается лишь для аминофенолов (2.8а, б) (см. прилож. Д.3).

Хинонмоноимины (3.47а–и, 3.129а–в – 3.131а–в) получены также при окислении аминофенолов (3.45а–и, 3.126а, б, 3.127а, б, 3.128б) тетраацетатом свинца в уксусной кислоте. Хинонмоноимины (3.129в, 3.131а) выделить в индивидуальном виде не удалось, они получены только в смеси с хинонмоноиминами (3.47в, 3.47ж), соответственно.

Аминофенолы (3.45а–и) и хинонмоноимины (3.47а–и) идентичны соединениям, полученным ранее при гидробромировании 2,5-диалкил-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (см. схему 3.15).



(3.32)

2.8, 2.9, 3.45, 3.47: Ar = C_6H_5 (а, г, ж), 4-$CH_3C_6H_4$ (б, д, з), 4-ClC_6H_4 (в, е, и), R^1=R^2=Me (а–в), R^1=*i*-Pr, R^2=Me (г–е), R^1=Me, R^2=*i*-Pr (ж–и); **3.126–3.131:** Ar = C_6H_5 (а), 4-$CH_3C_6H_4$ (б), 4-ClC_6H_4 (в); **3.126, 3.129:** R^1=R^2=Me; **3.127, 3.130:** R^1=*i*-Pr, R^2=Me; **3.128, 3.131:** R^1=Me, R^2=*i*-Pr.

С целью подтверждения строения хинонмоноиминов (3.129а–в – 3.131а–в) и выявления их структурных особенностей нами проведено рентгеноструктурное исследование 2,5-дибром-6-*изо*-пропил-3-метил-[4-хлорфенилсульфонилимино-(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимина (3.130в) (рисунок 3.4).

Хинониминовый дигидроцикл $C^1…C^6$ соединения (3.130в) находится в конформации уплощённая твист-ванна (параметры складчатости [30] S=0,15, Θ=65,04, Ψ=13,80), атомы C^1, C^6, C^5 и C^4 лежат в одной плоскости (торсионный угол C^1–C^6–C^5–C^4 -0,9(3) град), а атомы C^2 и C^3 отклонены от неё на 0,145(3) и 0,205(3) Å, соответственно. Неплоское строение кольца, вероятно, обусловлено отталкиванием между пространственно сближенными заместителями (укороченные контакты $Br^1…C^{11}$ 3.011, $O^1…C^9$ 2,923 Å, сумма вандерваальсовых

радиусов 3,67 и 2,99 Å [149], соответственно). Такой способ релаксации геометрии молекулы при возникновении стерического напряжения является одним из наиболее выгодных вследствие высокой конформационной гибкости хиноидного цикла [150, 151].

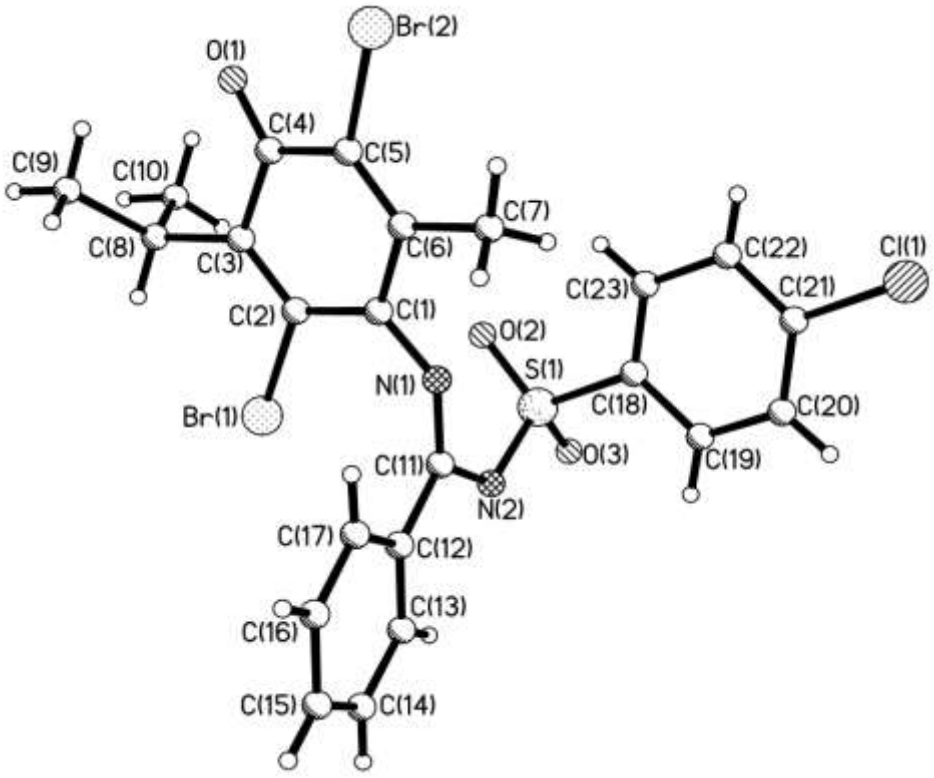


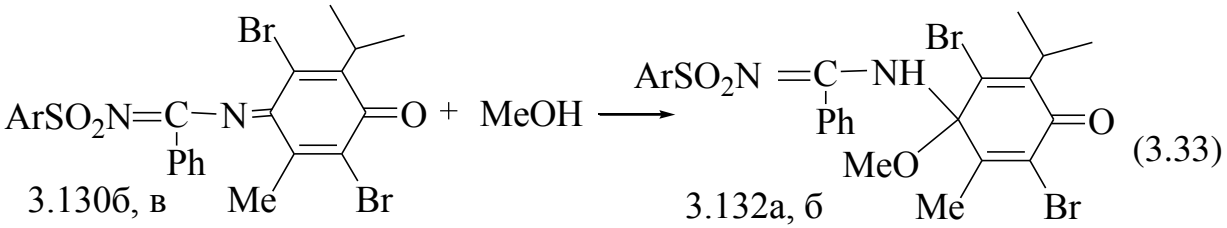
Рисунок 3.4 – Структура 2,5-дибром-6-*изо*-пропил-3-метил-N-[4-хлор-фенилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимина (3.130в) в соответствии с данными РСА.

Заместитель при атоме C^{3} ориентирован так, что протон H^{8A} лежит практически в плоскости кольца $C^{1}...C^{6}$ (торсионный угол H^{8A}–C^{8}–C^{3}–C^{2} составляет 15 град). Следует отметить, что наличие при атоме N^{1} объёмного заместителя приводит к развороту вокруг связи N^{1}–C^{11} (торсионный угол N^{2}–C^{11}–N^{1}–C^{1} составляет 100,5(9) град), что нарушает сопряжение между двойными связями C=N. Помимо этого, наличие объёмного заместителя при атоме N^{1} вызывает искажение валентных углов, центрированных на атоме C^{1}. Так угол C^{6}–C^{1}–N^{1} составляет 116,2(6), а угол C^{2}–C^{1}–N^{1} – 124,5(6) град.

Фрагмент N^{1}–C^{11}–N^{2}–S^{1} практически плоский, торсионный угол N^{1}–C^{11}–N^{2}–S^{1} составляет -12(9) град. Связь N^{2}–S^{1} находится в +sc-конформации относительно

связи C^{18}–C^{19} хлорбензольного заместителя (торсионный угол N^2–S^1–C^{18}–C^{19} составляет 56,6(6) град).

Характерной особенностью хинонмоноимина (3.130в) является значительное увеличение угла C=N–C (135,4(6) град), что обусловлено влиянием заместителей в положениях *3* и *5* хиноидного ядра. На основе этого можно утверждать, что хинонмоноимины (3.122а–в – 3.124а–в, 3.129а–в – 3.131а–в) обладают активированной стерически напряженной связью C=N. Это неизбежно должно сказываться на их реакционной способности, например, по отношению к спиртам, то есть они должны легко вступать в реакцию 1,2-присоединения [22, 84, 152]. С целью проверки данного предположения мы провели реакцию хинонмоноиминов (3.130б, в) с метанолом. В результате, как и ожидалось, получены продукты 1,2-присоединения (3.132а, б) (схема 3.33).



(3.33)

3.127: Ar = 4-MeC_6H_4 (б), 4-ClC_6H_4 (в); **3.129**: Ar = 4-MeC_6H_4 (а), 4-ClC_6H_4 (б).

Таким образом, в результате галогенирования 2,5-диалкил-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов получены, в основном, продукты максимальной степени галогенирования. Причем, «полухиноидные» структуры удалось получить только в отдельных случаях, что свидетельствует об их неустойчивости. Подобное ранее наблюдалось при галогенировании N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов [79]. Следует также отметить довольно легкое образование хининиминов с двумя атомами галогенов в хиноидном ядре. Ранее при галогенировании N-арилсульфонил- [127, 128, 153–155] и N-ароил- [79, 121, 122, 127, 128] 1,4-бензохинонмоноиминов подобные соединения получить не удалось.

Ранее установлено, что галогенирование хинонмоноиминов протекает через цепочку последовательных процессов: присоединение галогена, дегидрогалогенирование, окисление, восстановление, гидрогалогенирование, электрофильное замещение. Наличие и последовательность указанных процессов

зависит от условий проведения реакции и строения исходного хинонимина [79, 121, 122, 127, 128, 153–155].

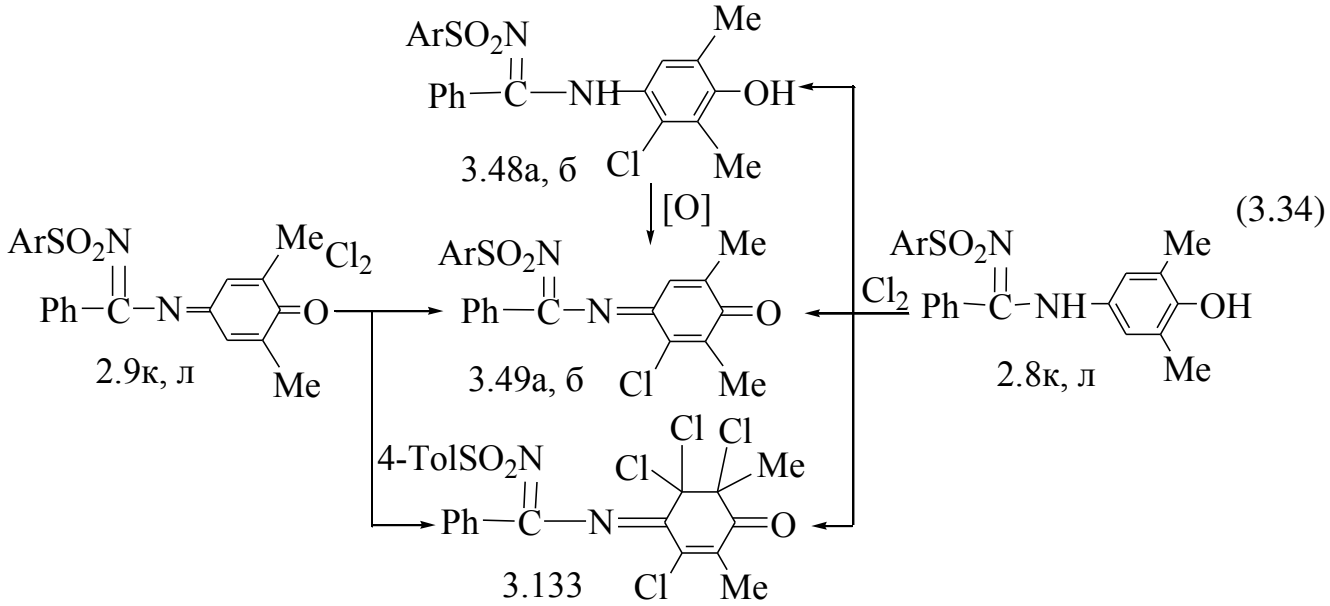
На основании установленных ранее закономерностей и результатов представленного эксперимента можно утверждать, что в хлороформе аминофенолы (3.126–3.128) образуются в результате присоединения молекулы галогена к хинониминам (3.47а–и) через промежуточную стадию образования неустойчивых «полухиноидных» структур. Последние подвергаются дегидрогалогенированию с восстановлением образовавшихся при этом хинонмоноиминов. В случае N-арилсульфонил- и N-ароилпроизводных «полухиноидные» структуры, образующиеся при присоединении молекулы галогена по двойной связи C=C хинонмоноимина, являются более устойчивыми и не подвергаются дегидрогалогенированию в условиях проведения реакции [79, 121, 122, 127, 128, 153–155]. Не исключено, что другим возможным путем образования аминофенолов (3.126–3.128) является электрофильное замещение атома H^3 аминофенолов (3.45а–и) на атом брома.

В смеси ДМФА–CH_3CO_2H 1:5, образование хинонмоноиминов (3.122–3.124, 3.129–3.131) возможно по двум направлениям: 1) в результате окисления соответствующих аминофенолов; 2) в результате последовательного присоединения молекулы галогена к хинонмоноиминам с одним атомом галогена и дегидрогалогенирования.

При хлорировании 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9к, л) в CH_3CO_2H и смеси ДМФА–CH_3CO_2H 1:5 получены 2,6-диметил-3-хлор-1,4-бензохинонмоноимины (3.49а, б), а в $CHCl_3$ – 2,6-диметил-3,5,5,6-тетрахлор-4-{[4-тозилимино(фенил)метил]имино}циклогекс-2-ен-1-он (3.133).

При хлорировании 2,6-диметил-4-аминофенолов (2.8к, л) в $CHCl_3$ получены 2,6-диметил-3-хлор-4-аминофенолы (3.48а, б), тогда как в смеси ДМФА–CH_3CO_2H 1:5 – 2,6-диметил-3-хлор-1,4-бензохинонмоноимины (3.49а, б). 2,6-Диметил-3,5,5,6-тетрахлор-4-{[4-тозилимино(фенил)метил]имино}-циклогекс-2-ен-1-он (3.133) обнаружен при хлорировании 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9к, л) в $CHCl_3$, 2,6-диметил-4-аминофенолов (2.8к, л) – в ДМФА и смеси ДМФА–CH_3CO_2H 1:5 (схема 3.34, прилож. А.7, А.11, Б.7, Б.11). Окислением синтезированных хлораминофенолов (3.48а, б) тетраацетатом свинца

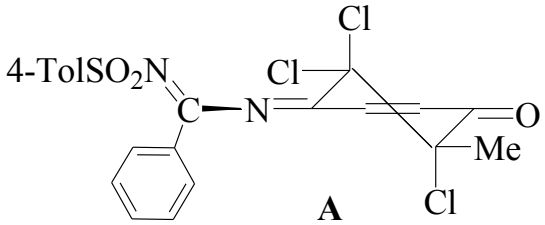
в уксусной кислоте получены хинонмоноимины (3.49а, б) (схема 3.34, прилож. А.7, А.11, Б.7, Б.11).



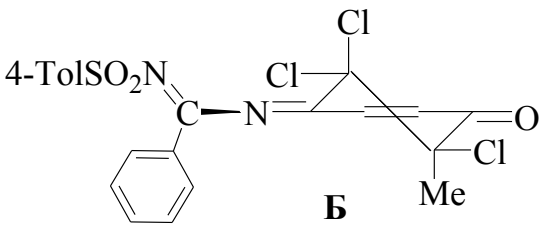
(3.34)

2.8, 2.9: Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (к), 4-ClC_6H_4 (л); **3.48, 3.49:** Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (а), 4-ClC_6H_4 (б).

Характерной особенностью спектра ЯМР ^{1}H соединения (3.133) является наличие двойного набора сигналов с соотношением 1:1 (прилож. Б.11). Можно предположить, что это обусловлено различным пространственным раположением (экваториальным – конформер **А** и аксиальным – конформер **Б**) метильной группы у sp^3-гибридизованного атома углерода C^6.



А

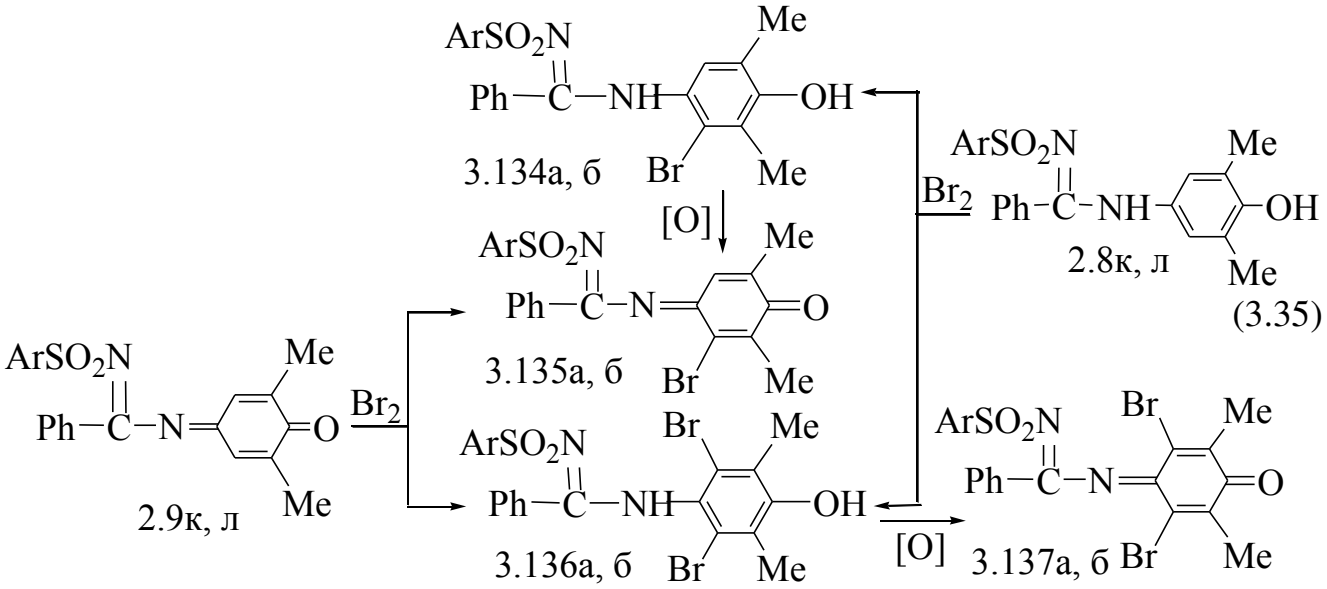


Б

Но ранее на основании данных рентгеноструктурного анализа подобных соединений [122], установлено что различное пространственное (аксиальное и экваториальное) расположение метильной группы у sp^3-гибридизованного атома углерода циклогексеновых соединений не проявляется в спектрах ЯМР ^{1}H. Двойной набор сигналов, вероятнее всего, может быть связан с динамическим процессом *Z,E*-изомеризации относительно связи C=N[2].

При бромировании аминофенолов (2.8к, л) в смеси ДМФА–CH_3CO_2H 1:5 образуются исключительно моно- и дибромпроизводные аминофенолов (3.134а, б, 3.136а, б), тогда как при бромировании 1,4-бензохинонмоноиминов (2.9к, л) смесь

соответствующих бромированных аминофенолов (3.136а, б) и хинонмоноиминов (3.135а, б) (схема 3.35, прилож. Б.11).



2.8, 2.9: Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (к), 4-ClC_6H_4 (л); **3.134–3.137:** Ar = 4-$CH_3C_6H_4$ (а), 4-ClC_6H_4 (б).

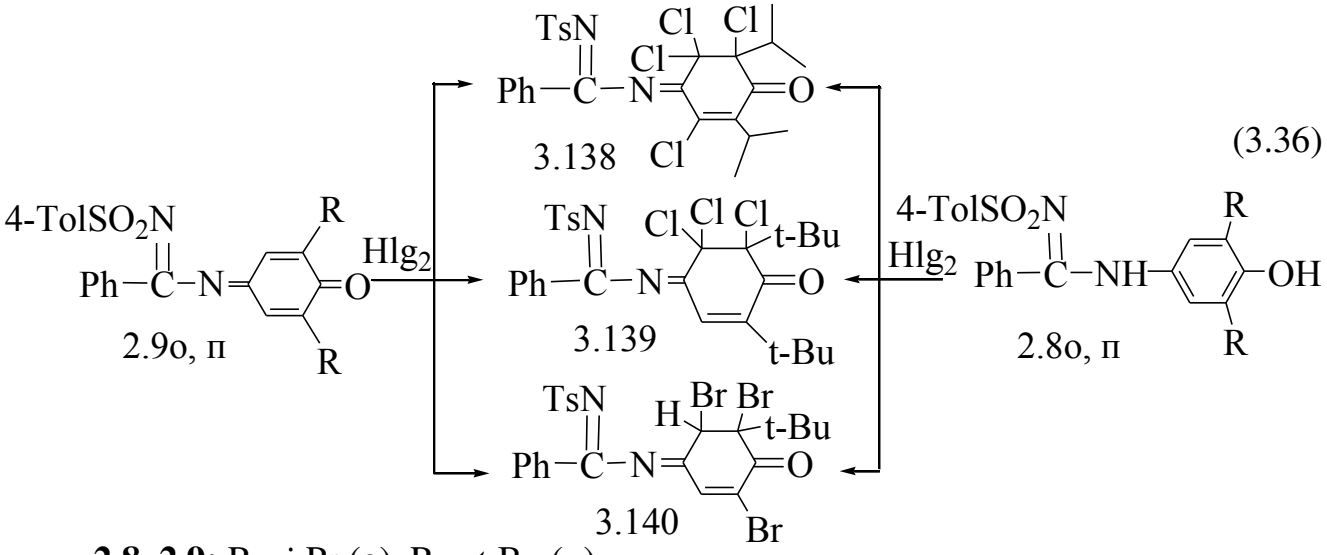
2,6-Диметил-3,5-дибром-1,4-бензохинонмоноимины (3.137а, б) удалось получить только в результате окисления аминофенолов (3.136а, б).

На основании представленных экспериментальных данных можно утверждать, что аминофенолы (3.134а, б) образуются в результате электрофильного замещения атома водорода на атом брома в молекуле исходного аминофенола (2.8к, л).

Введение в молекулы исследуемых N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов или соответствующих аминофенолов объемных заместителей в положениях 2 и 6 кардинально изменяет направление реакции и приводит к образованию только циклогексеновых структур (3.138–3.140). Вероятно, наличие объемных заместителей в этих положениях способствует стабилизации циклогексеновых структур, что в свою очередь ведет к невозможности дегидрогалогенирования в условиях проведения реакции и отсутствию галогенсодержащих хинонмоноиминов среди продуктов.

Результаты галогенирования 2,6-диалкилзамещенных хинонмоноиминов (2.9о, п) и аминофенолов (2.8о, п) представлены на схеме 3.36. В результате хлорирования соединений (2.8о, 2.9о) в различных растворителях получено циклогексеновое соединение максимально возможной степени хлорирования

(3.138) (см. прилож. Б.11), в спектре ЯМР ^{1}H которого также, как и в случае соединения (3.133), присутствует двойной набор сигналов, свидетельствующий о наличии двух изомеров с соотношением 9:1.



(3.36)

2.8, 2.9: R= *i*-Pr (о), R = *t*-Bu (п).

Согласно спектральным данным *изо*-пропильная группа в положении 6 циклогексенового ядра обоих изомеров соединения (3.138) находится в аксиальном положении: в спектре ЯМР ^{1}H дублет дублетов протонов метильных групп *изо*-пропильного фрагмента проявляется в области 0,92–1,28 м.д. (см. прилож. Б.11), в спектре ЯМР ^{13}C сигнал sp^3-гибридизованного атома углерода C^6 – в области 85,43–85,56 м.д. Ранее при галогенировании N-ароил-2,6-ди-*изо*-пропил-1,4-бензохинонмоноиминов установлено, что дублет протонов метильных групп $CH(C\underline{H}_3)_2$ в спектре ЯМР ^{1}H для аксиально расположенной *изо*-пропильной группы проявляется в области 0,90–1,32 м.д., а для экваториально расположенной – в области 1,10–1,18 м.д. [127], сигнал sp^3-гибридизованного атома углерода C^6 в спектре ЯМР ^{13}C в случае аксиально расположенной *изо*-пропильной группы проявляется при 83,5 м.д., а в случае экваториально расположенной – при 74,4 м.д.

Двойной набор сигналов в спектре ЯМР ^{1}H соединения (3.138), вероятнее всего, соответствует процессу *Z,E*-изомеризации относительно связи $C=N^2$, что требует отдельного детального исследования.

Ранее установлено, что циклогексеновые соединения с аксиальным расположением *изо*-пропильной группы у атома углерода C^6 образуются в результате *цис*-присоединения молекулы галогена к двойной связи хиноидного

ядра хинонмоноимина [127]. На основании этого и представленного выше эксперимента можно утверждать, что для хинонмоноимина (2.9о) преобладает *цис*-присоединение молекулы галогена к двойной связи хиноидного ядра.

Продукты бромирования соединений (2.8о, 2.9о) идентифицировать, к сожалению, не удалось ввиду сложности образовавшихся смесей продуктов реакции.

При хлорировании соединений (2.8п, 2.9п) в $CHCl_3$ и CH_3CO_2H получено соединение (3.139) (схема 3.36), строение которого установлено на основании данных спектров ЯМР ^1H, ^{13}C (см. прилож. Б.11) и элементного анализа (см. прилож. А.11). В спектре ЯМР ^{13}C присутствуют уширенные синглеты sp^3-гибридизованных атомов углерода C^5, C^6 при 94,45 и 86,43 м.д. и атомов углерода *трет*-бутильных групп $\underline{C}(Me)_3$ при 42,92 и 37,06 м.д., что согласно данным работы [122] свидетельствует об аксиальном расположении алкильного заместителя у sp^3-гибридизованных атомов углерода C^6.

С целью дополнительного подтверждения строения соединения (3.139) мы выполнили его РСА (рис. 3.5). Согласно данным РСА *трет*-бутильная группа у sp^3-гибридизованного атома углерода, как и предполагалось, находится в аксиальном положении, а заместитель у атома азота N^1 *син*-расположен по отношению к двойной связи циклогексенового ядра.

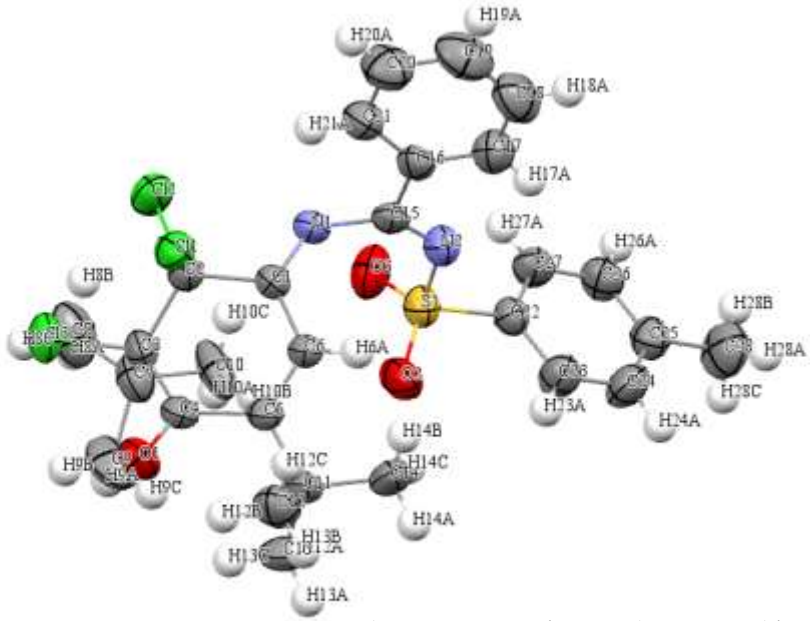


Рисунок 3.5 – Структура N-[4-(толилсульфонил)имино(фенил)метил]-2,6-ди-*трет*-бутил-5,5,6-трихлор-2-циклогексен-1-она (3.139) в соответствии с данными РСА.

В результате бромирования соединений (2.8п, 2.9п) получено соединение (3.140), в спектре ЯМР ^{1}Н которого присутствует уширенный сигнал протона H^3, синглет протона H^5, синглет одной *трет*-бутильной группы, а сигналы протонов арильных фрагментов уширены. Данный факт свидетельствует о наличии в растворе данного соединения динамического процесса изомеризации. Наличие в спектре ЯМР ^{1}Н синглета только одной *трет*-бутильной группы при 1,06 м.д. свидетельствует о замещении *трет*-бутильной группы у двойной связи $C^2=C^3$ атомом брома. Подобное замещение *трет*-бутильной группы на галоген ранее наблюдалось при хлорировании N-ароил-2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинон-моноиминов [128].

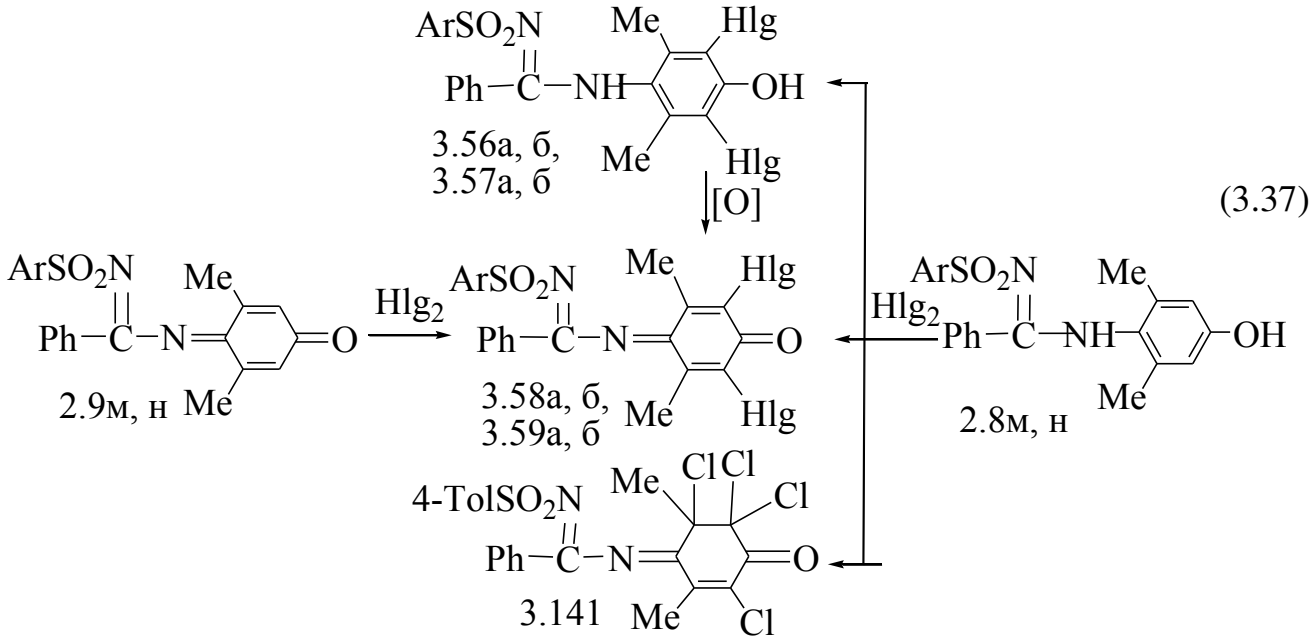
Таким образом, в результате галогенирования 2,6-диалкил-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм получены продукты более глубокой степени галогенирования, чем в случае соответствующих N-ароилпроизводных. При хлорировании выделены 2,6-диалкил-3,5,5,6-тетрахлор-4-{[4-тозилимино-(фенил)метил]имино}циклогекс-2-ен-1-оны, при бромировании – 2,6-диметил-3,5-дибром-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины и 6-*трет*-бутил-2,5,6-трибром-4-{[4-тозилимино(фенил)метил]имино}циклогекс-2-ен-1-он.

На схеме (3.37) представлены результаты галогенирования 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9м, н) и соответствующих восстановленных форм – аминофенолов (2.8м, н). В целом, галогенирование 3,5-диметил-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов протекает аналогично соответствующим N-ароилпроизводным.

При галогенировании хинонмоноиминов (2.9м, н) в $CHCl_3$ и смеси ДМФА–CH_3CO_2H 1:5 получены 3,5-диметил-2,6-дигалоген-1,4-бензохинонмоноимины (3.58а, б, 3.59а, б). При галогенировании аминофенолов в зависимости от условий проведения реакции получены аминофенолы (3.56а, б–3.59а, б, 3.138) (см. прилож. А.11, Б.11). Хиномоноимины (3.58а, б,3.59а, б) получены также в результате окисления аминофенолов (3.56а, б, 3.57а, б).

При хлорировании аминофенола (2.8м) в смеси ДМФА–CH_3CO_2H 1:5,до полного насыщения раствора хлором выделен 3,5-диметил-2,5,6,6-тетрахлор-4-

{[4-тозилимино(фенил)метил]имино}циклогекс-2-ен-1-он (3.141), спектр ЯМР ^{1}H которого содержит двойной набор сигналов. Как уже отмечалось выше, вероятнее всего это обусловлено проявлением *Z*,*E*-изомеризации относительно связи C=N[2] имидоильного фрагмента.



(3.37)

Ar = 4-MeC_6H_4 (а), 4-ClC_6H_4 (б); Hlg = Cl (3.56а, б, 3.58а, б), Br (3.57а, б, 3.59а, б).

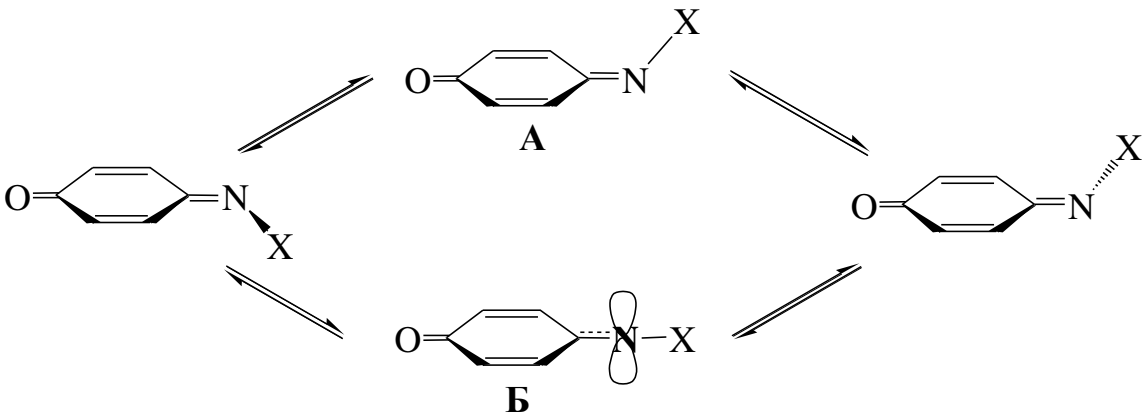
Таким образом, в результате галогенирования N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов получены продукты максимально возможной степени галогенирования, содержащие от двух до четырех атомов галогена.

При галогенировании 2,6-ди-*изо*-пропил- и 2,6-ди-*трет*-бутилпроизводных были получены циклогексеновые структуры с аксиально расположенными алкильными заместителями у *sp*^{3}-гибридизованного атома углерода циклогексенового ядра. Подобное пространственное строение может иметь только продукт *цис*-присоединения атомов хлора к связи C=C, так как при характерном для хиноидных структур *транс*-присоединении, атомы хлора в продукте должны были бы располагаться *транс*-диаксиально. На основании этого можно предположить, что для данных соединений более предпочтительным является *цис*-присоединение молекулы галогена к двойной связи хиноидного ядра хинонмоноимина через образование промежуточного карбокатиона.

РАЗДЕЛ 4 *Z,E*-ИЗОМЕРИЗАЦИЯ N-[АРИЛСУЛЬФОНИЛИМИНО(МЕТИЛ, ФЕНИЛ)МЕТИЛ]-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ

4.1. *Z,E*-Изомеризация N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов

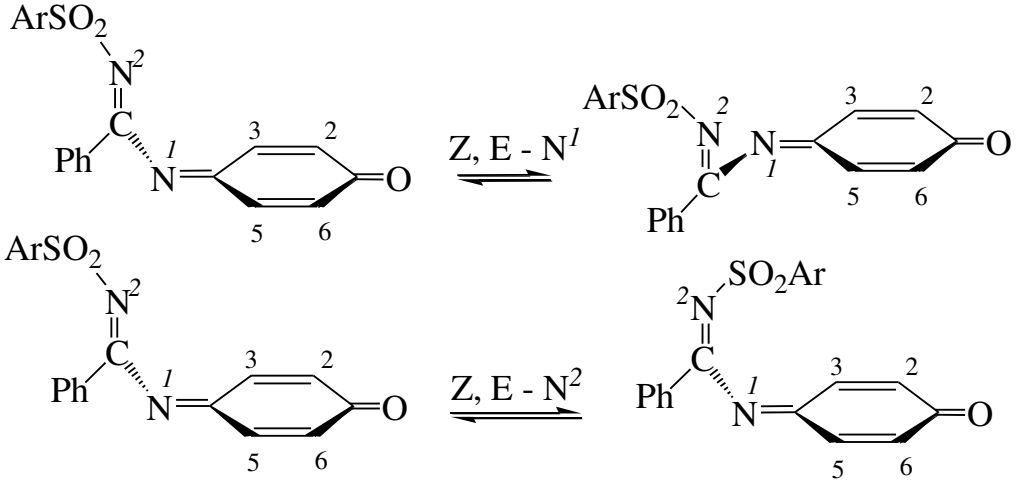
Для бензохинониминов, как представителей класса иминовых систем, характерно явление *Z,E*-изомерии [156]. Процессы *Z,E*-изомеризации в этих соединениях могут осуществляться, в основном, по двум механизмам: путем вращения вокруг связи C=N через неплоское переходное состояние **А** либо путем инверсии атома азота через линейное переходное состояние **Б**.



Как показывает анализ литературных данных, для большинства исследованных N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов характерен инверсионный механизм изомеризации [88, 91, 93, 156, 157]. Для 1,4-бензохинонмоноиминов величина энергетического барьера, определяющая возможность *Z,E*-изомеризации зависит от свойств заместителей как в хиноидном фрагменте, так и у атома азота, находится в пределах 40–100 кДж/моль [88, 91, 93, 158]. Определяющее влияние на величину барьера инверсии оказывает природа заместителей у атома азота. Установлено, что при наличии у иминного атому азота π-электроноакцепторных заместителей снижает барьер инверсии. Так, при переходе от N-алкил- к N-ароилпроизводным иминам барьеры инверсии резко (на ~40 кДж/моль) уменьшаются; при этом возможно изменение инверсионного механизма изомеризации на вращательный [156, 157]. Аналогичная картина

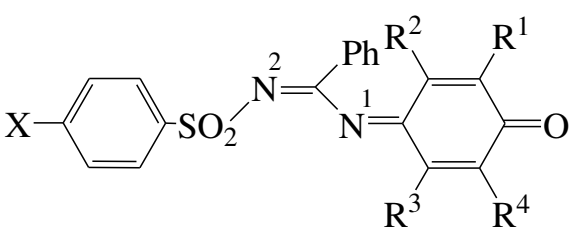
наблюдается и в 1,4-бензохинонмоноиминах – N-ароил-1,4-бензохинонимины обладают значительно меньшими барьерами инверсии ($\Delta G^{\neq}_{298K}$ 44–46 кДж/моль) [93] по сравнению с N-арилсульфонил-1,4-бензохининиминами ($\Delta G^{\neq}_{298K}$ 65-80 кДж/моль) [91], N-арилтио-1,4-бензохининиминами ($\Delta G^{\neq}_{298K}$ 75-80 кДж/моль) [88] и N-арил-1,4-бензохининиминами ($\Delta G^{\neq}_{298K}$ 75-95 кДж/моль) [158].

N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины отличаются от N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов тем, что имеют 2 иминных атома азота и в них могут реализовываться 2 процесса – вырожденной *Z*,*E*-изомеризации (топомеризации) хининиминного атома азота (*Z*,*E* – N^1 процесс) и *Z*,*E*-изомеризация атома азота имидоильной группы (*Z*,*E* – N^2 процесс) (схема 4.1).



(4.1)

С целью выявления особенностей *Z*,*E*-изомеризации в имидоильных производных 1,4-бензохинонмоноиминов нами методами динамической спектроскопии ЯМР и квантовой химии изучены N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины (2.9р–х), содержащие различные заместители в хиноидном ядре.



2.9: X=H (р–т, ф), Cl (е, и, у, х); R^3=Me, R^1=*i*-Pr, R^2=R^4=H (е); R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=R^4=H (и); R^1=R^4=Me, R^2=R^3=H (р); R^2=R^3=Me, R^1=R^4=H (с); R^1=R^2=R^3=R^4=H (т); R^1=R^4=*i*-Pr, R^2=R^3=H (у, ф); R^1=R^4=*t*-Bu, R^2=R^3=H (х).

Анализ спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-

1,4-бензохинонмоноиминов (2.9) (см. раздел 2.1, 2.2, 3.4) обнаруживает, что протоны $H^{2,6}$ и $H^{3,5}$ и атомы углерода $C^{2,6}$ и $C^{3,5}$ хинониминного фрагмента незамещенных и симметрично замещенных в хиноидном ядре соединений (2.9о–у) (см. таблицу 2.1, 2.2) при комнатной температуре проявляются в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C одним сигналом и являются попарно эквивалентными, соответственно. Исследования температурной зависимости спектров ЯМР данных соединений ранее не проводились и механизм топомеризации не исследовался.

Проведенные нами методом динамической спектроскопии ЯМР ^{1}H исследования хинонмоноиминов (2.9р, т, х) показали, что независимо от температуры регистрации спектров (–95ºС – +60ºС) протоны групп R^{1}, R^{4} и R^{2}, R^{3} в незамещенных и симметрично замещенных в положениях 2 и 6 хиноидного ядра N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинон-иминах (2.9р, т, х) характеризуются одним общим для каждой пары набором достаточно узких сигналов. Снижение температуры регистрации спектров этих соединений до –60°С (растворы в $CDCl_3$) приводит лишь к незначительному их уширению. Разделения сигналов в каждой паре не наблюдается и при температурах ниже –90 °С (растворы в CD_2Cl_2). Следует отметить, что для N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов уширение сигналов и их дальнейшее удвоение наблюдаются уже при температурах ниже -10º С [93].

В случае хинонмоноимина (2.9у), содержащего в положениях 2 и 6 хиноидного кольца *изо*-пропильные группы, вид спектра в отличие от других представителей исследованной серии, существенным образом зависит от температуры регистрации. Сигналы метильных протонов *изо*-пропильных заместителей уже при комнатной температуре несколько уширены, а понижение температуры приводит сначала к дальнейшему уширению этих сигналов, а затем и к их разделению на два сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 1:1, что свидетельствует о протекании некоего динамического процесса. Форма линии сигналов остальных протонов (в частности сигналов хиноидных протонов и сигналов метиновых протонов *изо*-пропильных заместителей) остается при этом практически неизменной.

Методом динамического ЯМР ^{1}H нами изучены несимметрично замещенные хинонмоноимины (2.9е, и), содержащие в хиноидном ядре на ряду с метильной группой одну *изо*-пропильную группу. Отметим, что наличие лишь одного заместителя в 5-положении хиноидного кольца (CH_3 или *i*-Pr) приводит к регистрации в спектрах ЯМР ^{1}H лишь *E*-изомера относительно заместителя в 5-положении. Снижение температуры регистрации спектров соединений (2.9е, и) как и в случае хинонимина (2.9у) приводит к уширению и дальнейшему удвоению сигналов метильных групп *изо*-пропильного фрагмента в соотношении 1:1.

В случае несимметрично замещенного хинонимина (3.130в), содержащего *изо*-пропильную группу в положении 6, метильную группу в положении 3 и атомы брома в положениях 2 и 5 хиноидного ядра, уже при комнатной температуре наблюдается два сигнала метильных протонов *изо*-пропильных групп в соотношении 1:1, которые при нагревании не претерпевали никаких изменений. Учитывая, что в этом соединении в положениях 3 и 5 находятся достаточно объёмные заместители (Br и CH_3) можно предположить, что причиной этого явления является затарможенное вращение объёмного заместителя $ArSO_2N^2$=C(Ph)– у атома азота N^1. Вследствие затарможенного вращения вокруг связи =N^1–C= рассматриваемые диастереотопные метильные группы становятся магнитно-неэквивалентны.

Методом анализа полной формы линии в спектрах ЯМР ^{1}H нами рассчитаны константы скорости динамического процесса в соединениях (2.9е, и, у, 3.130в) при различных температурах (рис. 4.1) и на их основе определены активационные термодинамические параметры (табл. 4.1).

Как видно из данных, представленных в таблице 4.1, увеличение объема заместителей в положении 5 хинониминного кольца приводит к росту барьера рассматриваемого процесса. В случае же наличия объемных заместителей в положениях 3 и 5 хиноидного ядра хинонмоноимина (3.130в) протекание этого процесса становится невозможным.

На основании этого можно предположить, что полученные значения активационных термодинамических параметров соединений (2.9е, и, у,

3.130в) соответствуют динамическому процессу вращения вокруг связи =N^1–C=.

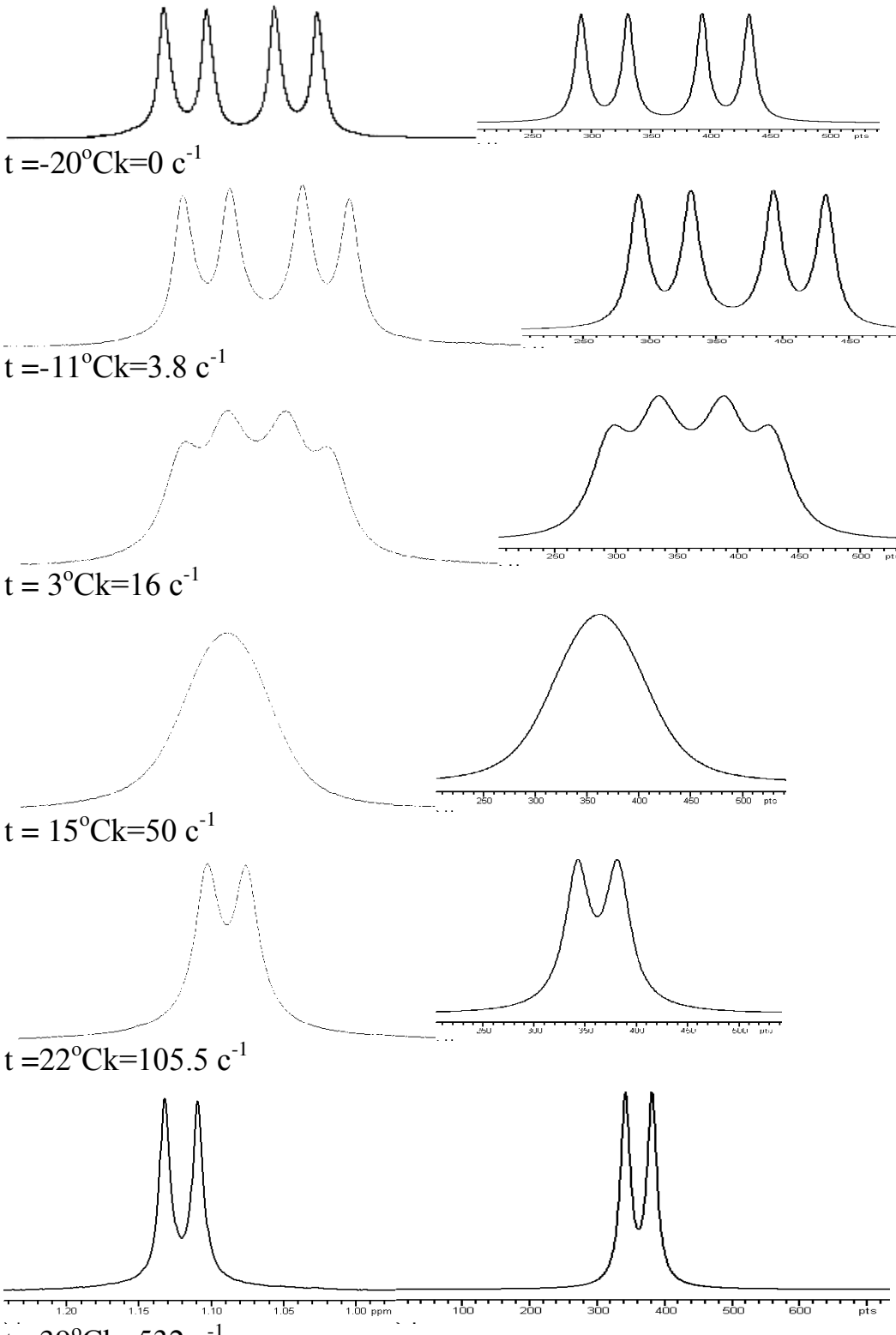
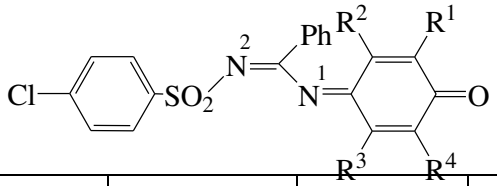


Рисунок 4.1 – Экспериментальные (слева) и теоретические (справа) спектры метильных протонов *изо*-пропильных групп бензохинонимина (2.9у) при различных температурах.

Таблица 4.1

Активационные термодинамические параметры процесса вращения вокруг связи =N^1–C= в N-(N-хлорбензолсульфонилфенилимидоил)-1,4-бензохинонмоноиминах (2.9 е, и, у, 3.130в)

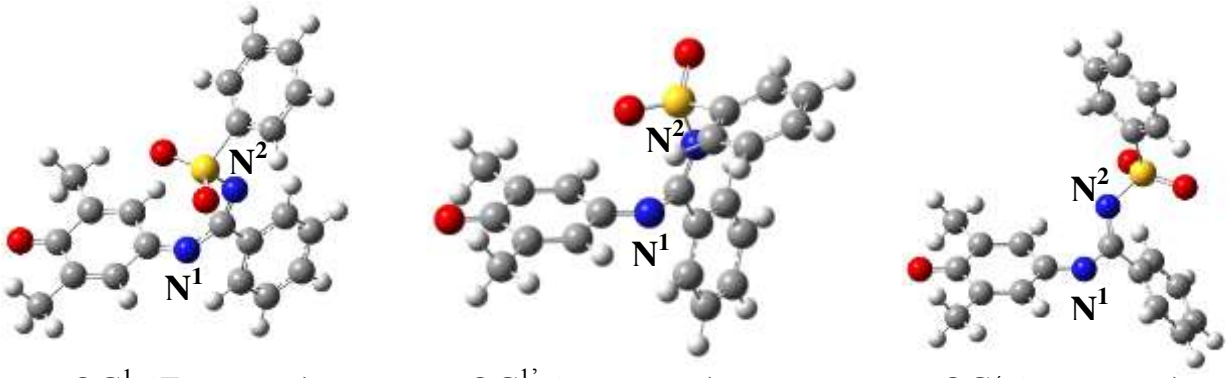


2.9: R^3=Me, R^1=*i*-Pr, R^2=R^4=H (е); R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=R^4=H (и); R^1=R^4=*i*-Pr, R^2=R^3=H (у); **3.130** R^3=Me, R^1=*i*-Pr, R^2=R^4=Br (в).

Соединение	Растворитель	$\Delta H^{\#}$, кДж/моль	$\Delta S^{\#}$, Дж/мольК	$\Delta G^{\#}_{298}$, кДж/моль	k_{298}, c^{-1}	Температурный интервал ΔT, К	Число точек, n
2.9у	$CDCl_3$	62,8±1,3	7,1±4,6	60,7	143,5	261–312	10
2.9е	$CDCl_3$	60,0±1,0	-8,3±3,3	62,5	68,5	256–324	12
2.9и	$CDCl_3$	63,9±1,1	-2,1±3,7	64,5	30,0	268–324	11
3.130в	DMSO-D_6	-	-	>100	0	293–423	

С целью подтверждения этого вывода методом DFT с применением функционала B3LYP были выполнены полные оптимизации основных (ОС) и переходных состояний (ПС) для обоих возможных изомеризационных процессов (*Z*,*E*–N^2 и *Z*,*E*–N^1) на примере хинонмоноиминов (2.9р–т). Оптимизация геометрии основных состояний соединений (2.9р–т) сделана на основании данных РСА, полученных ранее [41] и в настоящей работе (приложение Е.1, Е.3). Геометрические параметры оптимизированных структур показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

Проведенные расчеты показали наличие трех основных состояний: OC^1 и $OC^{1'}$, соответствующих *E*-изомеру с *анти*-расположением фрагментов $PhSO_2$- и Ph– по отношению к двойной связи C=N^2, и OC^2, соответствующего *Z*-изомеру с *син*-расположением фрагментов $PhSO_2$- и Ph– по отношению к двойной связи C=N^2 (рис. 4.2). Основное отличие состояний OC^1 и $OC^{1'}$ заключается в различном расположении арилсульфонильного фрагмента, разность энергий (ΔE^1) этих состояний составляет от 5,61 до 10,95 кДж/моль (таблица 4.2). В дальнейшем при расчете энергетических барьеров процессов изомеризации, которые оценивались как разность энергий соответствующих переходных и основных состояний, нами было использовано основное состояние OC^1, отвечающее глобальному минимуму энергии.



ОС[1] (*E*-изомер) ОС[1'] (*E*-изомер) ОС[2] (Z-изомер)

Рисунок 4.2 – Основные состояния ОС[1], ОС[1'] (*E*-изомер) и ОС[2] (*Z*-изомер) хинонмоноимина (2.9р).

Для анализа возможных конформационных превращений в хинониминах (2.9р–т) нами рассчитаны энергии структуры возможных переходных состояний (ПС) для процесса инверсии *Z*,*E*–N[*1*] и *Z*,*E*–N[*2*] (рис. 4.3).

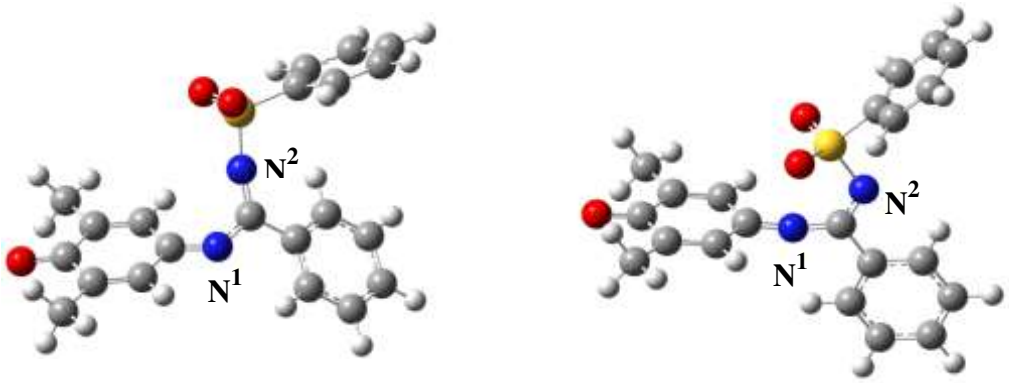
Согласно расчетам, величина барьера инверсии ΔE_3 взаимопревращения изомеров при процессе Z,E–N[*2*] через переходное состояние ПС[*1*] (рис. 4.3) составляет 69,68 – 73,87 кДж/моль (см. табл. 4.2). Полученные величины барьеров лежат в пределах, доступных для исследования методом ЯМР ^{1}H, но рассчитанная разность энергий (ΔE^2) основных состояний Z- (ОС[2]) и E- (ОС[*1*]) составляет 12,98 – 22,37 кДж/моль. Рассчитанное с помощью уравнения Гиббса [159] соотношение заселенностей основных состояний Z- (ОС[2]) и E- (ОС[*1*]) при температуре 298К составляет порядка 1:99,5 (см. табл. 4.2). Такая значительная разница заселенностей в совокупности не позволяет зарегистрировать сигнал минорного Z-изомера (ОС[2]) в спектрах ЯМР, несмотря на довольно значительную величину барьера, что хорошо согласуется с литературными данными, согласно которым для реализации конфигурационно устойчивого по термодинамической причине атома азота разность энергий основных состояний ($\Delta G°$) должна быть > 11,4 кДж/моль [157].

Таблица 4.2

Энергии основных и переходных состояний и теоретические барьеры активации конформационных превращений хинонмоноиминов (2.9т, р, с)

Соединение	Энергия							
Основные состояния								
	$ОС^1$, ат. ед.	$ОС^{1'}$, ат. ед.	ΔE^1, кДж/моль	$ОС^2$, ат. ед.	ΔE^2, кДж/моль			
2.9т	-1465,745917	-1465,743502	6,34	-1465,740975	12,98			
2.9р	-1544,390856	-1544,388719	5,61	-1544,385723	13,48			
2.9с	-1544,385314	-1544,381145	10,95	-1544,376793	22,37			
Переходные состояния								
	$ПС^1$, ат. ед.	ΔE^3, кДж/моль	$ПС^2$, ат. ед.	ΔE^4, кДж/моль	$ПС^3$, ат. ед.	ΔE^5, кДж/моль	$ПС^4$, ат. ед.	ΔE^6, кДж/моль
2.9т	-1465,718845	71,08	-1465,733249	33,26	-1465,725222	54,33	-1465,715462	79,96
2.9р	-1544,3643146	69,68	-1544,378758	31,76	-1544,370257	54,08	-1544,360753	79,04
2.9с	-1544,357177	73,87	-1544,378985	16,62	-1544,3464712	101,98	-1544,326366	154,77

Примечание. ΔE^1=E($ОС^{1'}$) – E($ОС^1$); ΔE^2=E($ОС^2$) – E($ОС^1$); ΔE^3=E($ПС^1$) – E($ОС^1$) для процесса *Z*,*E* – N^2; ΔE^4=E($ПС^2$) – E($ОС^1$) для процесса *Z*,*E* – N^1; ΔE^5=E($ПС^3$) – E($ОС^1$) для вращения вокруг связи =N^1–C=;ΔE^6=E($ПС^4$) – E($ОС^1$) для вращения вокруг связи =N^1–C=.



ПС^{1} (*Z*,*E* – N^{2}) ПС^{2} (*Z*,*E* – N^{1})

Рисунок 4.3 – Переходные состояния ПС^{1}, ПС^{2} инверсии атомов N^{2} и N^{1} в хинонмоноимине (2.9р).

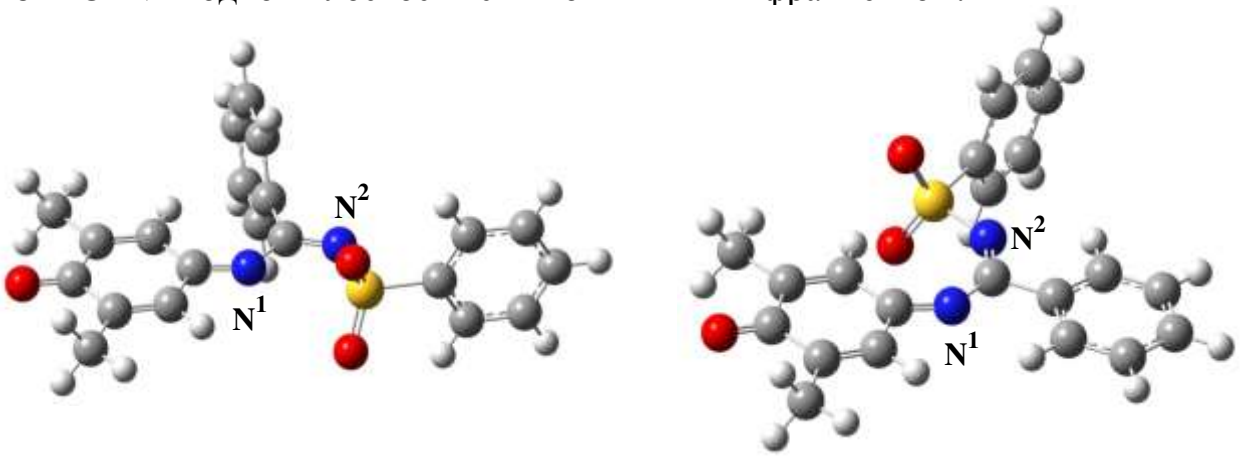
Проведенное квантово-химическое изучение процесса инверсии N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинониминов (2.9р–т) (процесс *Z*,*E*–N^{1}) показало, что данный процесс протекает через переходное состояние ПС^{2}, для которого угол ∠CN^{1}C равен 168,05° для соединения (2.9т), 167,75° для соединения (2.9р), 173,18° для соединения (2.9с)] (см. рис. 4.3), и которое имеет плоскость симметрии, проходящую через атомы N^{1}–C=N^{2}–S.

Полученные теоретические значения величин барьеров инверсии (ΔE^{4}) 16,62 – 33,26 кДж/моль (см. табл. 4.2) являются довольно малыми, поэтому данный процесс не проявляется в спектрах ЯМР ^{1}H хинонмоноиминов (2.9р–т), а значительное снижение барьеров топомеризации 3,5-диметилзамещенного хинонмоноимина (2.9с) по сравнению с хинонмоноиминами (2.9р, т), не имеющими заместителей в положениях 3 и 5 хиноидного ядра, является доказательством инверсионного механизма процесса изомеризации *Z*,*E*–N^{1} данных хинонмоноиминов. Величина угла ∠CN^{1}C (167–173^{o}) в переходном состоянии ПС^{2} соединений (2.9р–с) свидетельствует также о небольшом вкладе вращения в данный процесс.

Невыгодность вращательного механизма, как основного механизма топомеризации, подтверждается и тем фактом, что ни в одном случае расчеты не показали существования стабильного переходного состояния, соответствующего вращательному механизму изомеризации, то есть такого состояния, в котором связь =N^{1}–C была бы расположена перпендикулярно плоскости хининиминного

фрагмента, а величина валентного угла C=N^1–C оставалось бы в пределах, характерных для хинониминных систем.

При поиске возможных переходных состояний, соответствующих процессам *Z,E*-изомеризации, было обнаружено, что для бензохинонмоноиминов (2.9р–т) характерно наличие еще двух достаточно высоко лежащих переходных состояний – ПС^3 и ПС^4 (рис. 4.4), особенностью которых является расположение связи –C=N^2 в одной плоскости с хинониминным фрагментом.



ПС^3 ПС^4

Рисунок 4.4 – Переходные состояния ПС^3 и ПС^{4}процессов вращения вокруг связи =N^1–C= в хинонмоноимине (2.9р).

Анализ структур переходных состояний ПС^3 и ПС^4 позволяет отнести их к переходным состояниям процесса вращения вокруг связи =N^1–C=. Отметим, что переходное состояние ПС^3 имеет меньшую энергию, чем переходное состояние ПС^4 (см. табл. 4.2), и отличается от состояния ПС^4 расположением фенильных колец и меньшей величиной валентного угла C=N^1–C: 129,8 – 138,02 град по сравнению с ПС^4 – 139,40^o–139,21^o.

Согласно выполненным расчетам величина барьера вращения вокруг связи =N^1–C= (ΔE^5, ΔE^6) хинонмоноиминов (2.9 р, т), не имеющих заместителей в положениях 3 и 5 хиноидного ядра, превышает 50 кДж/моль (см. табл. 4.2), что теоретически позволяет зарегистрировать его методами спектроскопии ЯМР ^{1}H, но вследствие симметричного строения этих соединений процесс не проявляется в спектрах ЯМР ^{1}H. Для 3,5-диметилзамещенного хинонмоноимина (2.9с) величина барьера вращения вокруг связи =N^1–C= (ΔE^5, ΔE^6) превышает 100 кДж/моль (см.

табл. 4.2), что также не позволяет зарегистрировать его методами спектроскопии ЯМР. Высокое значение барьера хинонмоноимина (2.9с) (более 100 кДж/моль) обусловлено невозможностью вращения вокруг связи $=N^{1}–C=$ из-за стерических препятствий.

Возможность зарегистрировать процесс вращения вокруг связи $=N^{1}–C=$ появляется только в случае наличия в хиноидном ядре диастереотопных заместителей в хинонмоноиминах (2.9 е, и, у, 3.130в) (табл. 4.1).

Полученные теоретические значения барьера вращения вокруг связи $=N^{1}–C=$ соединений (2.9р–т) (см. табл. 4.2) близки к эксперимeтальным данным, представленным в таблице 4.1 для хинонмоноиминов (2.9 е, и, у, 3.130в). Введение заместителей в положение 3 или 5 хиноидного ядра повышает барьер вращения вокруг связи $=N^{1}–C=$ в хинонмоноиминах (2.9е, и, у) по сравнению с хинонмоноиминами (2.9с, т), а наличие заместителя в положении 5 хиноидного ядра (хинонмоноимины 2.9с, 3.130в) делает процесс вращения невозможным.

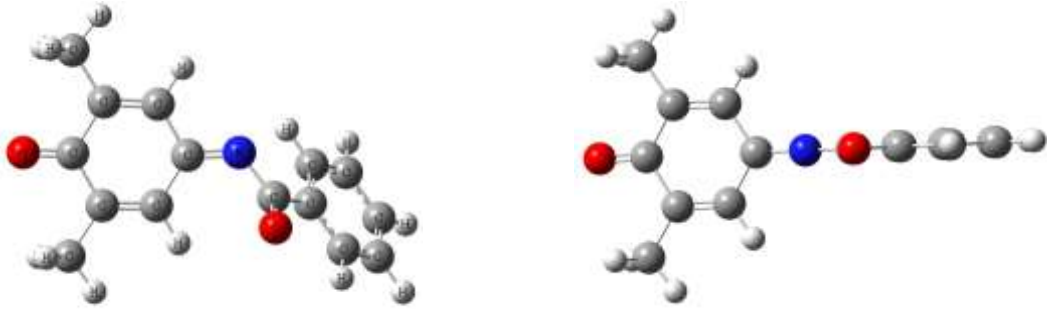
На основании представленных результатов можно сделать вывод, что экспериментальные значения термодинамических параметров, представленные в таблице 4.1, соответствуют процессу вращения вокруг связи $=N^{1}–C=$ – атропоизомерии.

Таким образом, для N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов при наличии заместителей в положении 3(5)- хиноидного ядра нами обнаружен новый вид атропоизомерии.

Как уже отмечалось ранее, N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины (2.9) являются аналогами N-ароил-1,4-бензохинон-моноиминов. Поскольку величины барьеров инверсии последних, полученные методом динамического ЯМР, известны и находятся в пределах 44–46 кДж/моль [93], представляло интерес провести сравнение теоретических величин барьеров инверсии N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]- и N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов. С этой целью нами были проведены расчеты энергий возможных основных и переходных состояний для процесса инверсии N-бензоил-1,4-бензохинониминов (2.10а–в) (рис. 4.5, табл. 4.3).

Согласно расчетам, барьер инверсии атома азота в хинонмоноиминах (2.10а–в) составляет 27,7 – 46,1 кДж/моль, что выше величин барьеров инверсии в

имидоильных производных (2.9р–т). Полученные значения барьеров инверсии хинонмоноиминов (2.10а, в) хорошо согласуются с экспериментальными данными (48,2 кДж/моль для (2.10а)) [93]. Расчетное значение барьера инверсии 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (2.10б) (27,7 кДж/моль) невозможно определить с помощью динамической спектроскопии ЯМР ^{1}H.

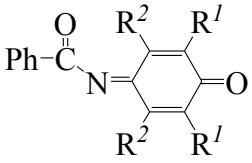


ОС ПС

Рисунок 4.5 – Основное и переходное состояния инверсии N-бензоил-1,4-бензохинонмоноимина (2.10а), соответствующие процессу инверсии атома азота относительно связи C=N хиноидного ядра.

Таблица 4.3

Энергии основных и переходных состояний и теоретические барьеры инверсии N-бензоил-1,4-хинонмоноиминов (2.10а–в).



2.10: R^1=Me, R^2=H (а), R^1=H, R^2=Me (б), R^1=R^2=H (в).

Соединение	Энергия			
	ОС, ат. ед.	ПС, ат. ед.	ΔE, ат. ед.	ΔE, кДж/моль
2.10а	-784,642660	-784,625385	0,017275	45,4
2.10б	-784,635179	-784,624624	0,010555	27,7
2.10в	-705,997898	-705,980350	0,017548	46,1

Геометрические параметры узла C=N^1–C хинонмоноиминов (2.9р–т) и (2.10а–в) в переходных состояниях ПС^2 для (2.9р–т) и ПС для (2.10а–в), полученных в результате оптимизации, отличаются незначительно – в обоих присутствует плоскость симметрии (см. рис. 4.3, 4.5), а валентный угол C=N^1–C равен 164,7^o для хинонмоноимина (2.10в) и 167,8^o – для хинонмоноимина (2.9т), что свидетельствует об идентичности механизмов топомеризации

рассматриваемых хинонмоноиминов.

Следует отметить, что для хинонмоноиминов (2.10а–в) (см. табл. 4.3) также как и для хинонмоноиминов (2.9р–т) (см. табл. 4.2) характерно значительное снижение барьера *Z*,*E*-изомеризации относительно связи C=N хиноидного ядра при введении заместителей в положения 3 и 5 хиноидного ядра, что свидетельствует об инверсионном механизме данного процесса.

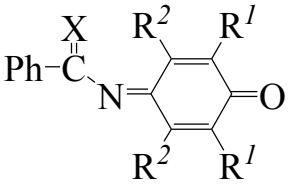
Таким образом, установлено, что барьеры инверсии атома азота в N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-хинонмоноиминах (2.9р–т) ниже, чем у соответствующих N-бензоил-1,4-хинонмоноиминов (2.10а–в).

Ранее высказано предположение, что величина барьера инверсии атома азота хиноидного ядра в N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминах зависит, главным образом, от энергетической щели между атомными орбиталями неподеленной пары электронов атома азота в основном и переходном состояниях [90, 160]. Снижение барьера инверсии в последнем случае может быть обусловлено меньшей разницей энергий НЭП атома азота N^1 в основном и переходном состояниях в N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]- (2.9), чем в N-бензоил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.10). С целью проверки данного предположения нами рассчитаны энергии неподеленной пары атома азота в $ОС^1$ и $ПС^2$ состояниях для хинонмоноиминов (2.9р–т) и ОС и ПС состояниях для хинонмоноиминов (2.10а–в) (см. табл. 4.4).

Анализ расчетных данных показывает, что значения ΔE, соответствующие разнице энергий НЭП атома N^1 в $ПС^2$ и $ОС^1$ состояниях для соединений (2.9р–т) меньше, чем для соответствующих хинонмоноиминов (2.10а–в), что хорошо согласуется с расчетными барьерами инверсии атома азота N^1 хинонмоноиминов (2.9) (см. табл. 4.2) и эксперментальными [93] и расчетными (см. табл. 4.3) данными барьеров *Z*,*E*-изомеризации хинонмоноиминов (2.10). Следует отметить, что наибольшее снижение разницы энергий НЭП атома азота N^1, как и следовало ожидать, наблюдается для 3,5-дизамещенного производного (2.9с).

Таблица 4.4

Энергии НЭП атома N^1 основных и переходных состояний для соединений (2.9р–т, 2.10а–в).



2.9: X=$PhSO_2N$, R^1=Me, R^2=H (р), R^1=H, R^2=Me (с), R^1=R^2=H (т); **2.10**: X=O, R^1=Me, R^2=H (а), R^1=H, R^2=Me (б), R^1=R^2=H (в).

Соединение	Энергия НЭП атома N^1					
	ОС*, ат. ед.	ОС, кДж/моль	ПС**, ат. ед.	ПС, кДж/моль	ΔE***, кДж/моль	ΔΔE****, кДж/моль
2.9т	-0,36934	-969,70	-0,25949	-681,29	288,41	-
2.9р	-0,35980	-944,65	-0,25051	-651,71	292,94	-
2.9с	-0,33663	-883,82	-0,25936	-680,95	202,87	-
2.10б	-0,37825	-993,09	-0,25329	-665,01	328,08	39,67
2.10а	-0,36795	-966,05	-0,24309	-638,23	327,82	34,88
2.10в	-0,34890	-916,04	-0,25012	-656,69	259,35	56,48

Примечание. * – OC^1 для соединений (2.9р, т); ** – $ПС^2$ для соединений (2.9р, т); *** – ΔE=E(ПС) – E(ОС); **** – ΔΔE=ΔE (2.10) – ΔE (2.9).

Таким образом, на основании представленных результатов можно сделать вывод, что в растворах N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов одновременно реализуются несколько процессов:

– процесс инверсии атома азота N^1 (*Z*,*E* – N^1) с низким барьером активации (12 – 23 кДж/моль), что делает невозможным регистрацию данного процесса методами динамической ЯМР ^{1}H спектроскопии;

– процесс инверсии атома азота N^2 имидоильного фрагмента (*Z*,*E* – N^2) с высоким барьером активации (69 – 74 кДж/моль) который невозможно зарегистрировать методами динамической ЯМР ^{1}H спектроскопии, вследствие низкой заселенности минорного *Z*- изомера;

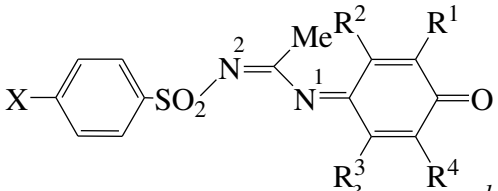
– атропоизомерия – заторможенное вращение вокруг связи =N^1–C=, которое может быть обнаружено при наличии в хиноидном ядре диастереотопной *изо*-пропильной группы.

4.2. *Z*,*E*-Изомеризация N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов

Хинонмоноимины (2.6) с одной стороны являются структурными аналогами N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3), в которых атом кислорода карбонильной группы C=O заменен на группу $ArSO_2N=$, а с другой – аналогами N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9), в которых фенильный фрагмент остатка $ArSO_2N=C(Ph)$ заменен на метильную группу – $ArSO_2N=C(Me)$.

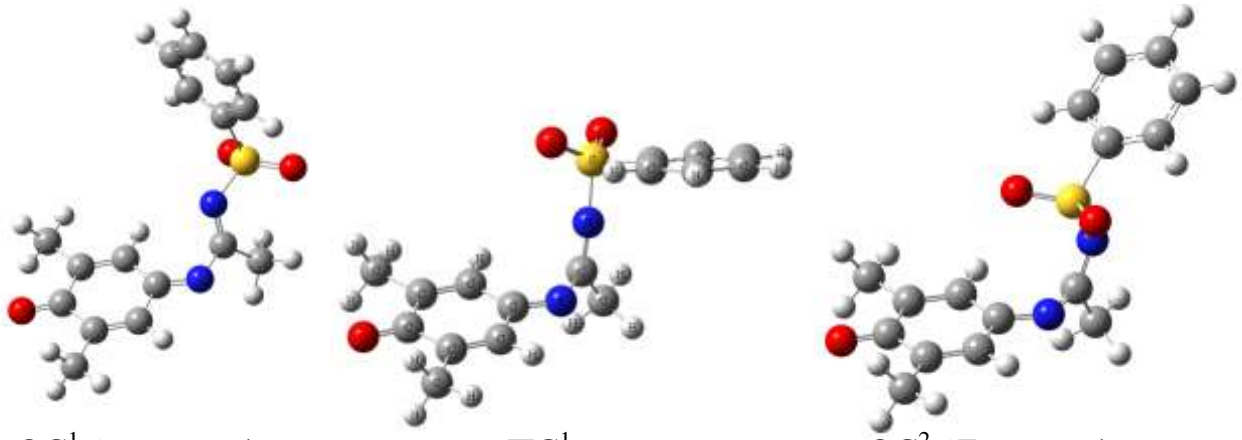
N-[Арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины (2.6) также как и N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины (2.9) имеют 2 иминных атома азота и в них могут реализовываться 2 процесса – изомеризация (топомеризация) хинониминного атома азота (*Z*,*E*–N^1 процесс) и *Z*,*E*-изомеризация атома азота имидоильной группы (*Z*,*E*–N^2 процесс). В связи с этим можно прогнозировать, что уменьшение заместителя у атома углерода экзоциклической связи $C=N^2$ должно привести к ускорению процесса *Z*,*E*-изомеризации относительно этой связи (процесс *Z*,*E*–N^2).

С целью выявления особенностей протекания процессов *Z*,*E*-изомеризации N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6) нами были проведены квантово-химические расчеты, моделирующие возможные динамические процессы для данных структур



2.6: X=Cl (к, м, о, р, т), H (у, ф, х); R^3=Me, R^1=*i*-Pr, R^2=R^4=H (к); R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=R^4=H (м); R^1=R^4=Me, R^2=R^3=H (о, у); R^2=R^3=Me, R^1=R^4=H (р, ф); R^1=R^4=*i*-Pr, R^2=R^3=H (т); R^1=R^4=R^2=R^3=H (х).

Проведенные квантово-химические расчеты основных и возможных переходных состояний соединений (2.6у–х) (рис. 4.6), соответствующих *Z*,*E*-изомеризации атома азота имидоильной группы (процесс *Z*,*E*–N^2), показали, что разность энергий *E*- и *Z*-изомеров для соединений (2.6у, х) составляет 0,63 и 0,91 кДж/моль (таблица 4.5).

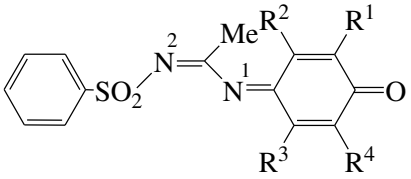


$ОС^1$ (*Z*-изомер) $ПС^1$ $ОС^2$ (*E*-изомер)

Рисунок 4.6 – Основные ($ОС^1$, $ОС^2$) и переходное ($ПС^1$) состояния хинонмоноимина (2.6у), соответствующие *Z*,*E*-изомеризации атома азота имидоильной группы (*Z*,*E*–N^2).

Таблица 4.5

Энергии основных $ОС^1$, $ОС^2$ и переходного $ПС^1$ состояний хинонмоноиминов (2.6у–х).



2.6: R^1=R^4=Me, R^2=R^3=H (у); R^2=R^3=Me, R^1=R^4=H (ф); R^1=R^4=R^2=R^3=H (х).

Соединение		Энергия				
		$ОС^1$, *Z*	$ОС^2$, *E*	ΔE^1	$ПС^1$	ΔE^2
2.6у	ат. ед.	-1352,646026	-1352,645787	0,000239	-1352,6163999	0,029626
	кДж/моль	-3551371,80	-3551371,17	0,63	-3551294,02	77,78
2.6ф	ат. ед.	-1352,637585	-1352,639959	0,002374	-1352,609250	0,028335
	кДж/моль	-3551349,64	-3551355,87	6,23	-3551275,25	74,39
2.6х	ат. ед.	-1274,00100	-1274,000654	0,000346	-1273,971050	0,02995
	кДж/моль	-3344889,31	-3344888,40	0,91	-3344810,67	78,63

Примечание. ΔE^1= E($ОС^1$) – E($ОС^2$);

ΔE^2= E($ПС^1$) – E($ОС^1$) – процесс *Z*,*E* – N^2.

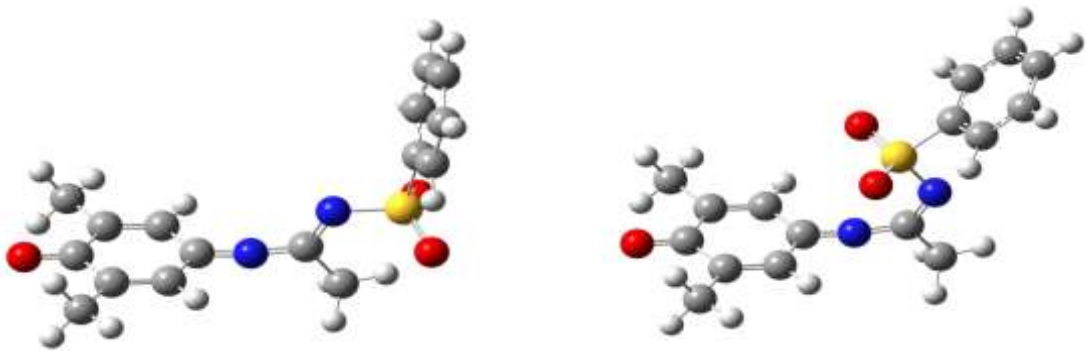
То есть замена фенильного фрагмента в хинонмоноиминах (2.9) на метильную группу существенно уравнивает заселенности *E*- и *Z*-изомеров. Такая незначительная разница энергий не позволяет говорить о предпочтительности того или другого изомера, однако, предполагает наличие в спектрах ЯМР этих соединений сигналов обоих изомеров, что и наблюдается в эксперименте (см. раздел 2.2, схему 2.3, приложение Б.2).

В случае 3,5-диметилзамещенного хинонмоноимина (2.6ф) разность

энергий *E*- и *Z*-изомеров выше и составляет 6,23 кДж/моль (см. табл. 4.5), что при температуре 298К соответствует отношению заселенностей 1:12. В результате в спектрах ЯМР ^{1}H наблюдается уширение синглета протонов метильной группы фрагмента –C(Me)=N^2– (см. раздел 2.2, схему 2.3, приложение Б.2).

Взаимопревращения *Z*- и *E*-изомеров (процесс *Z*,*E*–N^2) в хинонмоноиминах (2.6у–х) происходят через переходное состояние ПС^1 с валентным углом ∠CN^{2}S 150,3–161,3 град (см. рис. 4.6), а величина барьера изомеризации составляет 74,39–78,63 кДж/моль при взаимопревращении *Z*→*E* (см. табл. 4.5). Небольшое увеличение барьера изомеризации по сравнению с аналогичным процессом N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9р–т) (см. табл. 4.2) находится в соответствии с инверсионным механизмом и связано с уменьшением объема заместителя при атоме углерода иминной связи C=N^2. Полученные значения барьера изомеризации также свидетельствуют о том, что процесс *Z*,*E*–N^2 может быть зарегистрирован в спектрах ЯМР ^{1}H.

Z,*E*-Изомеризация хинонмоноиминов (2.6) относительно связи C=N^1 хиноидного ядра (процесс *Z*,*E*–N^1) протекает через переходные состояния ПС^2 (*Z*-изомер) и ПС^3 (*E*-изомер) близким к линейному с расположением триады C=N^1–C (рис. 4.7).



ПС^2 – *Z*-изомер ПС^3 – *E*-изомер

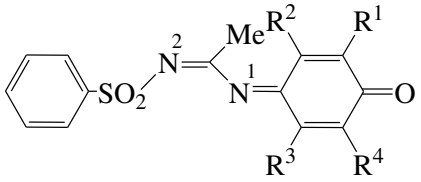
Рисунок 4.7 – Переходные состояния ПС^2, ПС^3 хинонмоноимина (2.6у), соответствующие топомеризации атома азота N^1 хиноидного ядра (*Z*,*E*–N^1).

Величина барьера топомеризации *E*-изомера ΔE^4 хинонмоноиминов (2.6у, ф, х) (табл. 4.6) несущественно изменяется по сравнению с хинонмоноиминами (2.9р–т) (см. ΔE^4 в табл. 4.2), то есть остается достаточно малой. Невысокие

значения барьеров ΔE^3, ΔE^4 (см. табл. 4.6) не позволяют зарегистрировать данный процесс с помощью ЯМР спектроскопии. Значительное снижение барьера в случае 3,5-диметилпроизводного (2.6ф) подтверждает инверсионный механизм *Z,E*-изомеризации хинонмоноиминов (2.6) относительно связи C=N[1].

Таблица 4.6

Теоретические значения барьеров изомеризации хинонмоноиминов (2.6у–х).



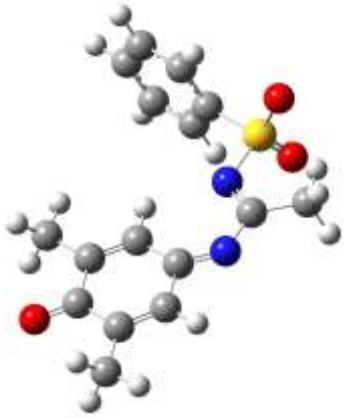
2.6: R^1=R^4=Me, R^2=R^3=H (у); R^2=R^3=Me, R^1=R^4=H (ф); R^1=R^4=R^2=R^3=H (х).

Соединение	Энергия, кДж/моль			
	Процесс *Z,E*–N[1]			
	Z-изомер		*E*-изомер	
	$ПС^2$	ΔE^3	$ПС^3$	ΔE^4
2.6х	-3344840,15	49,16	-3344856,34	32,06
2.6у	-3551324,55	47,25	-3551343,51	28,29
2.6ф	-3551321,40	28,24	-3551340,66	15,21
	Вращение вокруг связи =C–N[1]=			
	Z-изомер		*E*-изомер	
	$ПС^4$	ΔE^5	$ПС^5$	ΔE^6
2.6х	-3344868,11	21,20	-3344847,18	41,22
2.6у	-3551351,30	20,50	-3551329,90	41,90
2.6ф	-3551290,24	59,40	-3551282,36	73,51

Примечание. ΔE^3=E($ПС^2$) –E($ОС^1$, *Z*); ΔE^4=E($ПС^3$) –E($ОС^2$, *E*); ΔE^5=E($ПС^4$) –E($ОС^1$, *Z*); ΔE^6=E($ПС^5$) –E($ОС^2$, *E*).

Согласно квантово-химическим расчетам для хинонмоноиминов (2.6) также как и для хинонмоноиминов (2.9) характерно наличие процессов заторможенного вращения вокруг связи =N[1]–C=. Об этом свидетельствует наличие двух стабильных переходных состояний, соответствующих данному процессу: $ПС^4$ (для *Z*-изомера) и $ПС^5$ (для *E*-изомера) (рис.4.8).

Величины барьеров ΔE^5, ΔE^6 (таблица 4.6), соответствующие переходным состояниям $ПС^4$ и $ПС^5$, существенно меньше соответствующих значений для фенилпроизводных (2.9р–т) (см. ΔE^5, ΔE^6 в табл. 4.2), что подтверждает вращательный механизм данного процесса – уменьшение объема заместителя у атома углерода приводит к снижению барьера изомеризации.



ПС[4] – *Z*-изомер

ПС[5] – *E*-изомер

Рисунок 4.8 – Переходные состояния ПС[4], ПС[5] хинонмоноимина (2.6у), соответствующие вращению вокруг связи $=N^{1}–C=$.

Следует отметить, что величины барьеров ΔE^{5} и ΔE^{6} (см. табл. 4.6) соединений (2.6у, х), соответствующие вращению вокруг связи $=C–N^{1}=$ лежат в пределах, не позволяющих зарегистрировать наличие рассмотренных изомеров в спектрах ЯМР ^{1}H при комнатной температуре. Величина же барьера вращения вокруг связи $=N^{1}–C=$ для 3,5-диметилзамещенного 1,4-бензохинонмоноимина (2.6ф) (59,4 кДж/моль для *Z*-изомера и 73,51 кДж/моль для *E*-изомера, см. табл. 4.6) свидетельствует о том, что в спектрах ЯМР ^{1}H возможно проявление данного процесса.

Таким образом, на основании квантово-химических расчетов можно предположить, что в спектрах ЯМР ^{1}H N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинониминов (2.6) возможно проявление *Z*,*E*-изомерии относительно связи $C=N^{2}$ имидоильного фрагмента и вращения вокруг связи $=N^{1}–C=$.

С целью проверки высказанных предположений нами были экспериментально (методом динамической спектроскопии ЯМР) изучены спектры ЯМР ^{1}H N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6к, м, о, р, т).

Анализ спектров ЯМР ^{1}H показывает, что протоны всех групп в метилпроизводных (2.6) уже при комнатной температуре проявляются в спектрах удвоенным набором уширенных сигналов разной интенсивности. Повышение температуры регистрации спектров приводит к дальнейшему уширению сигналов и их последующему слиянию, что свидетельствует о существовании этих

соединений в растворах в динамическом равновесии двух *Z*- и *E*-изомеров относительно экзоциклической связи $C=N^2$ (процесс *Z*,*E*–N^2). Отношение заселенностей изомеров, определенное из интегральных интенсивностей сигналов в спектрах, зависит от природы и местоположения заместителей в хиноидном ядре и изменяется от 1:9 до 1:3 (-10^0C, раствор в $CDCl_3$).

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР к соответствующим изомерам может быть сделано на основании положения сигналов протонов группы CH_3 при экзоциклической связи $C=N^2$. В спектрах всех исследованных нами соединений эта группа проявляется двумя сигналами. Менее интенсивный сигнал метильной группы при атоме углерода иминной связи, *цис*-ориентированной по отношению к N-арилсульфонильному фрагменту, что соответствует *Z*-изомеру, сдвинут в более слабое поле 2,7–2,8 м.д. (см. приложение Б.2) по сравнению с соответствующим более интенсивным сигналом 2,3–2,4 м.д. при *транс*-расположении этой группы (*E*-изомер). Это хорошо согласуется с данными квантово-химических расчетов, согласно которым *E*-изомер хинонмоноиминов (2.6) является энергетически более выгодным, чем *Z*-изомер (см. табл. 4.6).

Методом анализа формы линии сигналов в спектрах ЯМР, зарегистрированных при различных температурах, нами были вычислены константы скорости и на их основе определены активационные термодинамические параметры процесса *Z*,*E*-изомеризации относительно экзоциклической иминной связи $C=N^2$ (таблица 4.7, процесс *Z*,*E* – N^2). Полученные величины барьеров для соединений (2.6к, м, о, р, т) достаточно хорошо коррелируют с теоретически предсказанными значениями (см. табл. 4.5).

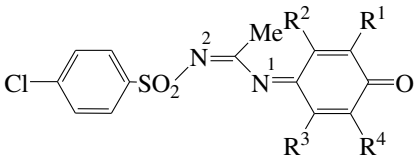
Как видно из представленных в таблице 4.7 данных, увеличение эффективного объема заместителей при атоме углерода связи $C=N^2$ [за счет введения заместителей в положения 3 и 5 хинониминного ядра – хинонмоноимин (2.6р)] приводит к небольшому уменьшению энергетического барьера, что подтверждает инверсионный механизм изомеризации данного процесса.

Регистрация спектров симметрично замещенных в хиноидном ядре соединений (2.6о, т, р), для которых в спектрах ЯМР невозможно зарегистрировать вращение вокруг связи $=N^1–C=$ из-за симметричного строения

молекулы, при низких температурах (до -60^0C, раствор в $CDCl_3$) не показала существенных изменений формы сигналов протонов хинониминного кольца ни в *Z*- ни в *E*-изомере. Данный факт свидетельствует о том, что процесс *Z*,*E*-изомеризации (топомеризации) относительно хинониминной связи (процесс *Z*,*E* – N^1), как и в случае N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9), осуществляется очень быстро.

Таблица 4.7

Активационные термодинамические параметры процесса *Z*,*E*-изомеризации в N-(N-хлорбензолсульфонилметилимидоил)-1,4-бензохинонмоноиминах (2.6к, м, о, р, т) (процесс *Z*,*E* – N^2).



2.6: R^1=R^4=Me, R^2=R^3=H (о), R^1=R^4=*i*-Pr, R^2=R^3=H (т), R^2=R^3=Me, R^1=R^4=H (р), R^3=Me, R^1=*i*-Pr, R^2=R^4=H (к), R^1=Me, R^3=*i*-Pr, R^2=R^4=H (м).

Соединение	Растворитель	$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/мольК	$\Delta G^{\neq}_{298K}$, кДж/моль	Температурный интервал ΔT, К	Число точек, n
2.6о	$CDCl_3$	79.2±1.6(E→Z) 68.91±1.4(Z→E)	33.9±5.1 10.36±4.6	69.10 65.8	275–336	11
2.6т	$CDCl_3$	68.6±0.4(E→Z) 62.85±0.4(Z→E)	3.21±1.4 -7.62±1.2	67.69 65.16	260–335	24
2.6р	$CDCl_3$	59.4±0.4(E→Z) 52.0±0.3(Z→E)	-19.9±1.2 -27.7±1.2	65.4 60.3	249–336	15
2.6к	$CDCl_3$	73.9±0.7(E→Z) 67.9±0.6(Z→E)	18.4±2.4 8.1±1.8	68.50 65.5	268–336	23
2.6м	$CDCl_3$	70.8±0.8(E→Z) 64.6±0.8(Z→E)	10.0±2.8 0.6±2.7	67.8 64.5	267–335	12

В то же время, при низких температурах в спектрах соединений, содержащих в хиноидном ядре *изо*-пропильные заместители, наблюдаются изменения формы линии сигналов метильных групп *изо*-пропильного фрагмента, характерные для вышеописанных процессов заторможенного вращения вокруг связи $=N^1–C=$. Однако, если в спектрах фенилпроизводных (2.9) метильные группы *изо*-пропильных заместителей начинали проявляться двойным набором сигналов уже при температурах ниже 10^0C (рис. 4.1), то для метилппроизводных (2.6) аналогичное удвоение регистрируется в спектрах при существенно более низких температурах, а именно, для соединения (2.6т) ниже -45^0C и для

соединения (2.6м) ниже -20^{0}C. Такое снижение температуры коалесценции находится в соответствии с результатами квантово-химических расчетов, согласно которым замена бензольного кольца при атоме углерода иминной связи в соединениях (2.9) на меньшую по размерам группу CH_3 в соединениях (2.6) приводит к ускорению процессов заторможенного вращения вокруг связи =N^1–C= и снижению барьера вращения хинонмоноиминов (2.6) (см. табл. 4.6) по сравнению с хинонмоноиминами (2.9) (см. табл. 4.2). Следует также отметить, что отмеченное удвоение сигналов метильных групп *изо*-пропильных заместителей во всех исследованных соединениях наблюдается лишь для более заселенного *E*-изомера (рис. 4.6), что согласуется с результатами квантово-химических расчетов, предсказавшими значительно меньшую величину барьера вращения в *Z*-изомере по сравнению с *E*-изомером (см. табл. 4.6).

Вклад изомеризационного процесса (Z,E–N^2) в изменения формы линии сигналов метильных групп *изо*-пропильных заместителей не дает возможности рассмотреть достаточно большой температурный интервал и строго рассчитать величины барьеров заторможенного вращения в метилпроизводных (2.6т, к, м), однако количественная оценка эффекта замены бензольного кольца на метильную группу может быть сделана на основе постоянных скоростей данного процесса. Такое сравнение нами было проделано на примере соединений (2.6м) и (2.9и), в которых за счет наличия в *орто*-положении к хининиминной связи *изо*-пропильного фрагмента процессы вращения вокруг связи =N^1–C= должны протекать с наибольшим по сравнению с другими соединениями барьером.

В предположении равенства полуширин линий групп CH_3 в спектрах ЯМР обоих соединений при отсутствии динамических процессов нами по форме линии сигналов метилов *изо*-пропильных групп были рассчитаны постоянные скоростей данного процесса для соединения (2.6м) для нескольких температур. На рис. 4.9 представлены спектры метильных групп *изо*-пропильного фрагмента при -57^{0}C и 9.5^{0}C. Расчет величины константы скорости вращения для соединения (2.6м) при температуре 9.5^{0}C приводит к значению 1030 с$^{-1}$, что соответствует величине свободной энергии активации 52,8 кДж/моль и немного меньше свободной энергии активации вращения вокруг связи =N^1–C=, вычисленного для соединения (2.9и) при той же температуре (64,5 кДж/моль) (см. табл. 4.1).

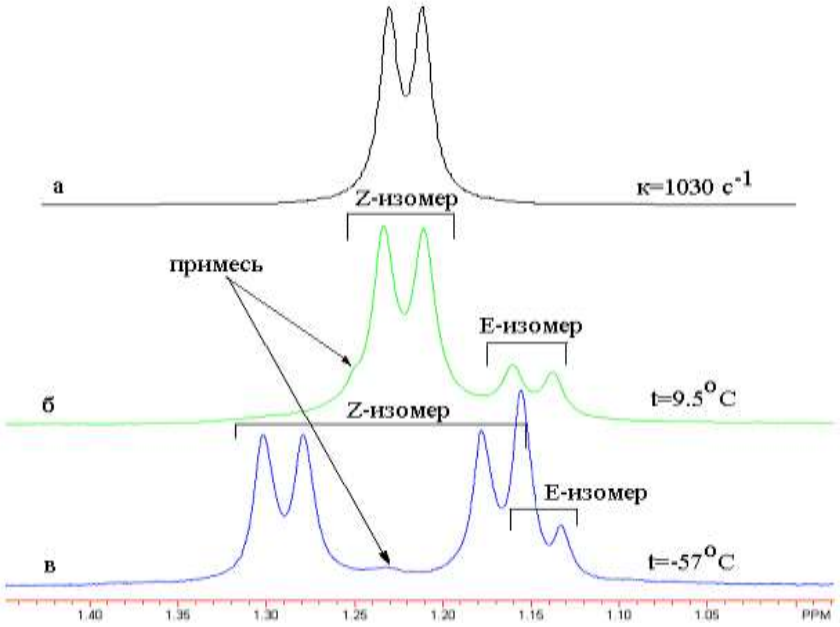
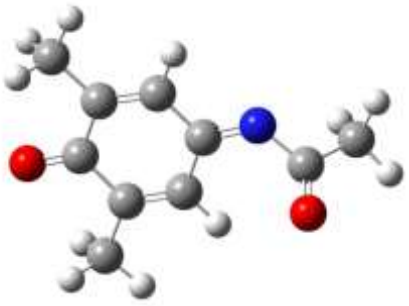


Рисунок 4.9 – Теоретический (а) и экспериментальные спектры метильних протонов *изо*-пропильных груп бензохинонимина (2.6м) при температуре +9.5^{0}C (б) и -57^{0}C (в).

Как уже отмечалось ранее, N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины (2.6) являются аналогами N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3), но барьеры вырожденной *Z*,*E*-изомеризации (топомеризации) последних ранее не определялись. В связи с этим представляло интерес определить активационные барьеры *Z*,*E*-изомеризации N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3) и провести сравнение величин барьеров и механизмов изомеризации N-[арилсульфонилимино(метил)метил]- и N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов. С этой целью нами были проведены расчеты энергий основных и возможных переходных состояний для процесса топомеризации N-ацетил-1,4-бензохинониминов (2.3ж, з, к) (рис. 4.10, табл. 4.8).

Согласно расчетам барьер активации процесса *Z*,*E*-изомеризации относительно связи C=N хиноидного ядра хинонмоноиминов (2.3ж, з, к) [процесс, аналогичный топомеризации (*Z*,*E*–N^1) хинонмоноиминов (2.6)] составляет 26,02 – 42,64 кДж/моль, что выше величин барьеров *E*-изомера хинонмоноиминов (2.6у–х) и сравним с барьерами *Z*,*E*-изомеризации *Z*-изомера хинонмоноиминов (2.6у–х) (см. табл. 4.8).



ОС

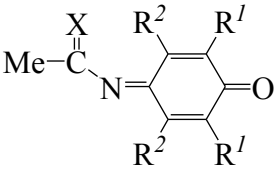
ПС

Рисунок 4.10 – Основное (ОС) и переходное (ПС) состояния хинонмоноимина (2.3ж), соответствующие процессу *Z,E*-изомеризации относительно связи C=N хиноидного ядра.

Геометрические параметры узла C=N^1–C хинонмоноиминов (2.3ж, з, к, 2.6у–х) в переходных состояниях $ПС^2$ и $ПС^3$ для (2.6у–х) и ПС для (2.3ж, з, к), полученных в результате оптимизации, отличаются незначительно – во всех случаях присутствует плоскость симметрии (см. рис. 4.7, 4.10), а валентный угол C=N^1–C равен 170–175° для хинонмоноиминов (2.6у–х) и 168–169° – для хинонмоноиминов (2.3ж, з, к), что свидетельствует об идентичности механизмов топомеризации рассматриваемых хинонмоноиминов.

Таблица 4.8

Данные квантово-химических расчетов соединений (2.3ж, з, к, 2.6у–х), соответствующие топомеризации атома азота N^1 хиноидного ядра.



2.3: X=O,R^1=H, R^2=Me (з), R^1=Me, R^2=H (ж), R^1=R^2=H (к); **2.6**: X=$PhSO_2N$,R^1=R^2=H (х), R^1=Me, R^2=H (у), R^1=H, R^2=Me (ф).

Соединение	Энергия					
	ОС, кДж/моль	ПС, кДж/моль	ΔE, кДж/моль	ОС, кДж/моль	ПС, кДж/моль	ΔE, кДж/моль
	НЭП атома N^1			молекулы		
	Z,E-изомеризация					
2.3к	-999,66	-646,03	353,63	-1350167,04	-1350124,39	42,64
2.3ж	-970,99	-642,88	328,11	-1556649,13	-1556606,74	42,38
2.3з	-919,21	-661,442	257,77	-1556630,28	-1556604,26	26,02
	E-изомер, процесс (*Z,E* – N^1)					
2.6х	-971,15	-685,89	285,26	-3344888,40	-3344856,34	32,06
2.6у	-945,63	-660,58	285,05	-3550741,81	-3551340,13	28,29
2.6ф	-885,55	-684,05	201,50	-3551355,87	-3551340,66	15,21

Примечание. *ΔE=E(ПС) – E(ОС).

Следует отметить, что для хинонмоноиминов (2.3ж, з, к) также как и для хинонмоноиминов (2.6у–х) (см. табл. 4.8) характерно значительное снижение барьера *Z*,*E*-изомеризации относительно связи C=N хиноидного ядра при введении заместителей в положения 3 и 5 хиноидного ядра [хинонмоноимины (2.3з, 2.6ф)], что подтверждает инверсионной механизм данного процесса.

С целью проверки теоретических результатов методом анализа полной формы линии в спектрах ЯМР нами были рассчитаны экспериментальные константы скорости процесса *Z*,*E*-изомеризации хинонмоноимина (2.3ж) при различных температурах и на их основе определены его активационные термодинамические параметры. Полученное значение $\Delta G^{\neq}_{298K}$=45,7 кДж\моль хорошо согласуется с расчетными данными (см. табл. 4.8).

Сравнительный анализ барьеров *Z*,*E*-изомеризации относительно связи C=N хиноидного ядра хинонмоноиминов (2.3ж, з, к) и *Z*- и *E*-изомеров хинонмоноиминов (2.6у–х) показывает, что замена кислорода карбонильной группы C=O хинонмоноиминов (2.3ж, з, к) на группу $ArSO_2N$= приводит к снижению барьеров изомеризации в случае *E*-изомера хинонмоноиминов (2.6у–х) и почти не влияет на барьер изомеризации *Z*-изомера хинонмоноиминов (2.6у–х). Полученные результаты хорошо согласуются с данными энергии НЭП атома азота N^1 в основном и переходном состояниях хинонмоноиминов (2.3ж, з, к) и *Z*- и *E*-изомеров хинонмоноиминов (2.6у–х) (см. табл. 4.8). Увеличение или уменьшение разницы энергии НЭП атома азота N^1 в основном и переходном состояниях приводит к соответствующему изменению (увеличению или уменьшению) барьера *Z*,*E*-изомеризации, что находится в соответствии с предположением о зависимости барьера *Z*,*E*-изомеризации от энергетической щели между атомными орбиталями неподеленной пары электронов атома азота в основном и переходном состояниях 1,4-бензохинонмоноиминов.

На основании изложенных фактов можно сделать вывод, что в растворах N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов одновременно реализуются несколько процессов *Z*,*E*-изомеризации:

– быстрый инверсионный процесс изомеризации (топомеризации) относительно хинониминной связи $C=N^1$;

– медленный инверсионный процесс изомеризации относительно экзоциклической связи C=N^2;

– процесс заторможенного вращения вокруг связи =N^1–C=, соединяющей два иминных фрагмента;

– в спектрах ЯМР ^{1}H возможно проявление процесса изомеризации относительно экзоциклической связи C=N^2 .

Таким образом, в настоящей работе впервые для N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов определены теоретические значения барьеров изомеризации относительно связей C=N^1 и C=N^2 и заторможенного вращения вокруг связи =N^1–C=, а также определены экспериментальные барьеры заторможенного вращения вокруг связи =N^1–C= и *Z*,*E*-изомеризации относительно связи C=N^2 N-[арилсульфонилимино-(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов. Установлено, что скорости протекания данных процессов зависят от стерических характеристик заместителей при атомах углерода обеих иминных связей.

Установлено, что в спектрах ЯМР ^{1}H для N-[арилсульфонил-имино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов возможно проявление только вращения вокруг связи =N^1–C=, а в случае N-[арилсульфонил-имино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов – *Z*,*E*-изомеризации относительно связи C=N^2.

N-[Арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины характеризуются более низкими величинами барьеров Z,E-изомеризации относительно хининиминой связи по сравнению с N-ацил-1,4-бензохинонмоноиминами, что обусловлено уменьшением разницы энергии НЭП атома азота N^1 в основном и переходном состояниях.

РАЗДЕЛ 5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений снимали на спектрофотометре UR-20 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц для спектров ЯМР ^{1}H и 75,4 МГц для спектров ЯМР ^{13}C относительно ТМС (внутренний стандарт).

Анализ чистоты хинониминов и продуктов их реакций проводили методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. В качестве растворителей использовали хлороформ, ТГФ, элюенты – спирт-хлороформ 1:10, бензол-гексан 10:1, проявление УФ-светом.

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программы Gaussian 03 [161]. Молекулярная структура исследуемых соединений рассчитана в рамках теории функционала плотности, с применением функционала B3LYP [162–167]. Для расчетов использовался стандартный базисный набор 6-31+G(d) [168, 169]. Конъюгационные и гиперконъюгационные взаимодействия в молекулах исследовались в рамках теории натуральных связывающих орбиталей (NBO) [170] с применением программы NBO 5.0 [171].

5.1 Экспериментальная часть к разделу 2

4-Амино-2(3)-метил- и 4-амино-2,3-диметил-N-ацетилфенолы (2.2а–в). К раствору 0,01 моль соответствующего 4-аминофенола (2.1а–в) и 0,011 моль безводного ацетата натрия в 10 мл смеси ДМФА-CH_3CO_2H (1:3) при перемешивании и охлаждении небольшими порциями вносили раствор 0,01 моль хлорангидрида уксусной кислоты. Перемешивали 30 мин. Для полноты выделения продукта реакции добавляли 100 мл ледяной воды. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из воды.

Характеристики аминофенола (2.2а) соответствуют литературным данным, приведенным в работе [62], аминофенола (2.2б) – в работе [62, 172]. Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных соединений

(2.2в) приведены в приложении А.1, данные спектров ЯМР ^{1}Н соединений (2.2а–в) – в приложении Б.1.

4-Амино-2,5-диалкил-, 4-амино-2,6(3,5)-диметил-, 4-амино-2,6-диизопропил-, 4-амино-N-ацетилфенолы (2.2г-к). К раствору 0,14 моль соответствующего *п*-аминофенола (2.1г–к) в 45 мл воды добавляли 0,18 моль уксусного ангидрида и нагревали смесь на водяной бане до полного растворения *п*-аминофенола. Реакционную массу охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты, воды, хлороформа, бензола.

Характеристики аминофенолов (2.2ж, з) приведены в работе [22], (2.2и) – [70], (2.2к) – [173]. Выходы, температуры плавления, растворитель для перекристаллизации и данные элементного анализа соединений (2.2г–е, и) приведены в приложении А.1, данные спектров ЯМР ^{1}Н соединений (2.2г–е, и) – в приложении Б.1.

N-Ацетил-1,4-бензохинонмоноимины (2.3а–к). а). В 10 мл осушенного хлороформа вносили 0,01 моль соответствующего 4-амино-N-ацетилфенола (2.2а–г, ж, з, к) и при перемешивании добавляли 0,012 моль оксида серебра (I). Суспензию нагревали до 40^{o}С при интенсивном перемешивании в течение 30 мин, раствор окрашивался в жёлтый цвет. Из реакционной массы фильтрованием удаляли осадок серебра, растворитель отгоняли под вакуумом. Образовавшийся осадок хинонимина перекристаллизовывали из смеси бензол–гексан, 1:3, гексана, бензола или петролейного эфира. Выделить в кристаллическом виде образовавшиеся хинонмоноимины (2.3а, к) не удалось, они были получены только в растворе хлороформа.

б). К охлажденной в водяной бане суспензии 0,01 моль аминофенола (2.2е) в 10 мл ледяной уксусной кислоты прибавляли 0,013 моль тетраацетата свинца, перемешивали 10 минут до образования кристаллической желтой массы, добавляли 1 мл этиленгликоля и перемешивали 5 мин. Затем в реакционную массу добавляли воду до полного осаждения осадка. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси бензола и гексана (1:1).

в). К суспензии 1 ммоль аминофенола (2.2д, и) в 10 мл бензола при перемешивании добавляли 1 ммоль толилйодозодиацетата, перемешивали в течение

2 часов. Растворитель отгоняли в вакууме при температуре не выше 40°С, желтый осадок промывали гексаном, перекристаллизовывали из смеси бензола и гексана (1:1).

Характеристики соединений (2.3ж, з) соответствуют приведенным в работе [22], соединения (2.3и) – в работе [70], соединения (2.3к) – в работе [54]. Выходы, температуры плавления, растворитель для перекристаллизации и данные элементного анализа N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3б–е) приведены в приложении А.1, описание спектров ЯМР ^{1}Н (2.3б–е, и) приведено в прилож. Б.1, спектров ЯМР ^{13}С (2.3ж–и) – в прилож. В.1.

4-Амино-N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]фенолы (2.5а–т, 2.8а–с). К раствору 0,01 моль соответствующего *п*-аминофенола (2.1а–л) и 0,011 моль безводного ацетата натрия в 10 мл смеси ДМФА-CH_3CO_2H (1:3) при перемешивании и охлаждении небольшими порциями вносили раствор 0,01 моль соответствующего N-арилсульфонилимино(метил, фенил)хлорида (2.4а, б, 2.7а–в). Перемешивали 30 мин. Для полноты выделения продукта реакции добавляли 100 мл ледяной воды. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты.

Характеристики аминофенолов (2.5н–р, 2.8н) соответствуют литературным данным, приведенным в работе [42], аминофенолов (2.8р–т) – в работе [41]. Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений (2.5а–м, с, т, 2.8а–м, о, п, у–х) приведены в приложении А.2 и А.3 соответственно, спектральные характеристики ЯМР ^{1}Н соединений (2.5а–р, 2.8в–и) – в прилож. Б.2 и Б.3 соответственно.

N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины (2.6а–т, 2.9а–х). К 0,01 моль 4-амино-N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]фенолам (2.5а–т, 2.8а–х) в 15 мл уксусной кислоты добавляли 0,013 моль тетраацетата свинца и интенсивно перемешивали. После выпадения осадка реакционную массу охлаждали, затем при перемешивании добавляли 1 мл этиленгликоля. Желтый осадок отфильтровывали, промывали уксусной кислотой, метанолом и сушили. Перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты.

Характеристики хинониминов (2.6н–р, 2.9н) соответствуют литературным данным, приведенным в работе [42], хинониминов (2.9а, б, д, з) – в работе [106],

хинониминов (2.9к–м, о, п) – в работе [105], хинониминов (2.9р, с, т) – в работе [41]. Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений (2.6а–м, с, т, 2.9в, г, е, ж, и, у–х) приведены в приложении А.2 и А.3, данные спектров ЯМР ^{1}Н соединений (2.6а–м, с, т, 2.9а–м, о, п, у–х) – в прилож. Б.2 и Б.3, соответственно, спектр ЯМР ^{13}С соединения (2.6т) приведен в прилож. В.1.

Рентгеноструктурное исследование соединений N-[хлорфенил-сульфонилимино(метил)метил]-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (2.6о) ($C_{16}H_{15}ClN_2O_3S$, *Mr* 352,80) ***и N-[фенилсульфонилимино(фенил)-метил]-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (2.9с)*** ($C_{21}H_{18}N_2O_3S$, *Mr* 378,43) проведено при 293К на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» (MoK α, графитовый монохроматор, CCD детектор, ω-сканирование). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL [174]. Уточнение проводилось в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели «наездника» с $U_{изо} = nU_{экв}$ неводородного атома, связанного с данным водородным (n=1.5 для метильных групп и n=1.2 для остальных атомов водорода) с фиксированным параметром тепловых колебаний.

Основные кристаллографические параметры соединений, условия дифракционного эксперимента и факторы расходимости приведены в приложении Е.1, координаты атомов – в приложениях Е.2, Е.3.

5.2 Экспериментальная часть к разделу 3

4-амино-N-ацетил(ароил)-2-хлорфенолы (3.25а–в), 4-амино-N-ацетил(ароил)-3-хлорфенолы (3.26а–в) получены по методике, приведенной в работе [77] – в результате взаимодействия 2(3)-хлор-4-аминофенолов с соответствующим хлорангидридом в смеси ДМФА–CH_3CO_2H 1:3, в присутствии безводного ацетата натрия. Выход, температура плавления и данные элементного анализа соединений (3.26а–в) приведены в прилож. А.6, данные спектров ЯМР ^{1}Н (3.26а–в) – в прилож. Б.6.

Сульфинаты натрия (3.10а–в) синтезированы по методике [175].

Хинонмоноимины (3.82а, б, 3.83а, б, 3.84а, б, 3.85б, в) синтезированы по методике, приведенной в работе [126], (3.83е, 3.85е) – в работе [176], (3.86а, б, г, 3.87а–д, 3.88а–д) – в работе [121], а соединения (3.96а, б) – в работе [128]. Характеристики синтезированных соединений соответствуют литературным данным: (3.82а, б, 3.83а, б, 3.84а, б, 3.85б, в) [128], (3.83е, 3.85е) [176], (3.86а, б, г – 3.88а, б, г) [121], (3.96а, б) [128].

Взаимодействие хинониминов (2.3а, г–е, з, 2.6б, е, ж–м, п, р, 3.6, 3.7) с роданидом калия. К раствору 2 ммоль хинонимина (2.3а, г–е, з, 2.6б, е, ж–м, п, р) в 15 мл ледяной уксусной кислоты добавляли 4 ммоль роданида калия. Перемешивали и оставляли на сутки. После обесцвечивания реакционного раствора добавляли воду до полного осаждения осадка. Осадок отфильтровывали и промывали водой, перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа индивидуально выделенных продуктов реакции (3.1б–д, 3.2, 3.4а, в, г, ж, з) приведены в приложении А.4, данные спектров ЯМР ^{1}H (3.1а–д, 3.2, 3.3, 3.4а–к, 3.5б–к) – в приложении Б.4, спектров ЯМР ^{13}C (3.1б, 3.4з) – в приложении В.2.

В ИК-спектрах соединений (3.2, 3.5б–к) присутствуют широкие полосы поглощения в области 3300–3100 см$^{-1}$, что свидетельствует о наличии групп NH, отсутствует поглощение в областях, характерных для групп –OH, –SCN, –NCS, SH. Отсутствие полосы поглощения в области 2600–2500 см$^{-1}$, характерной для тиолов, свидетельствует о том, что данные соединения существуют в тионной форме. В ИК-спектрах соединений (3.4а–к) присутствуют полосы поглощения в области 1780–1750 см$^{-1}$, что характерно для группы C=O 1,3-бензоксатиол-2-онов, 1645–1630 см$^{-1}$ – для групп C=N, 3340–3310 см$^{-1}$ – для группы NH, и отсутствует поглощение в областях, характерных для групп –OH, –SCN, –NCS.

Взаимодействие хинониминов (2.3в, е, з, 2.6а–е, н–р) с арилсульфинатами натрия (3.10а–в). К кипящему раствору 2 ммоль хинонимина в 20 мл ледяной уксусной кислоты добавляли 4 ммоль соответствующего арилсульфиновокислого натрия (3.10а–в), кипятили 5 минут и оставляли на 12 ч при комнатной температуре. После обесцвечивания реакционного раствора добавляли воду до полного осаждения осадка. Бесцветный осадок отфильтровывали и промывали холодной, а затем теплой водой.

Перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты. Фильтрат, полученный при перекристаллизации, осаждали водой и отфильтровывали. Все три полученные осадка исследовали методом ЯМР ^{1}H.

Взаимодействие хинониминов (2.3ж, и) с арилсульфинатами натрия (3.10а, в). К раствору 2 ммоль хинонимина (2.3ж, и) в 20 мл осушенной ледяной уксусной кислоты добавляли 4 ммоль соответствующего арилсульфиновокислого натрия (3.10а, в), раствор нагревали до кипения, кипятили 5 минут и оставляли на 6 ч при комнатной температуре. После обесцвечивания реакционного раствора добавляли воду со льдом до появления осадка. Бесцветный осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты. Фильтрат, полученный при перекристаллизации, высаждали водой и отфильтровывали. Все три полученные осадка исследовали методом ЯМР ^{1}H.

Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа индивидуально выделенных продуктов реакции (3.11а–г, 3.12а–л, 3.21а, б, 3.22а, б) приведены в приложении А.5, данные спектров ЯМР ^{1}H всех продуктов реакций (3.11а–г, 3.12а–л, 3.13а–в – 3.15а–в, 3.16а, б – 3.18а, б, 3.21а, б, 3.22а, б) – в приложении Б.5.

Гидрохлорирование N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3а, б, г–е, к, 2.10е, ж). Через раствор 0,01 моль хинонмоноимина (2.3а, б, г–е, к, 2.10е, ж) в 5 мл осушенного хлороформа пропускали ток сухого газообразного хлористого водорода в течение 20 мин. Реакционный раствор светлел и выпадал бесцветный осадок. Осадок отфильтровывали и анализировали без дополнительной очистки методом ЯМР ^{1}H спектроскопии. С целью получения характеристик чистых веществ и дальнейшего окисления осадок затем перекристаллизовывали из бензола. Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных соединений (3.25а–в, 3.26а–в, 3.27, 3.36а-в) приведены в приложении А.6, данные спектров ЯМР ^{1}H соединений (3.25а–в, 3.26а–в, 3.27, 3.31, 3.32, 3.36а–в) – в приложении Б.6.

Гидробромирование N-ацетил-3-метил-1,4-бензохинонмоноимина (2.3б), N-ацетил-2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.3г–е). В раствор 0,01 моль хинонмоноимина (2.3б, г–е) в 10 мл уксусной кислоты при перемешивании порциями вносили 2 мл 40 %-ной бромистоводородной кислоты. Реакционный

раствор светлел. При добавлении воды выпадал бесцветный осадок. Полученные смеси продуктов гидробромирования без дальнейшей очистки анализировали методом ЯМР ^{1}Н. С целью получения характеристик веществ и дальнейшего окисления осадок затем перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных соединений (3.33, 3.37а–в) приведены в приложении А.6, данные спектров ЯМР ^{1}Н соединений (3.33, 3.37а–в) – в приложении Б.6.

N-ацетил-2,5-диалкил-6-хлор-1,4-бензохинонмоноимины (3.38а–в), N-ацетил-6-бром-2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноимины (3.39а–в). В 10 мл осушенного хлороформа вносили 0,01 моль соответствующего N-ацетил-4-аминофенола (3.36а–в, 3.37а–в) при перемешивании добавляли 0,012 моль оксида серебра (I), суспензию нагревали до 40^{o}С при интенсивном перемешивании в течение 30 мин, раствор окрашивался в жёлтый цвет. Из реакционной массы фильтрованием удаляли осадок серебра, а растворитель отгоняли под вакуумом. Перекристаллизовывали из смеси бензол–гексан (1:1).

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных соединений (3.38а–в, 3.39а–в) приведены в приложении А.6, данные спектров ЯМР ^{1}Н – в приложении Б.6.

Гидрохлорирование N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6ж–м), N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2,5-диалкил-6-хлор-1,4-бензохинонмоноиминов (3.42а–е), N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9а–н, 3.46а–и, 3.49а, б, 3.54а, б). Через раствор 0,01 моль хинонмоноиминов (2.6ж–м, 3.42а–е, 2.9а–н, 3.46а–и, 3.49а, б, 3.54а, б) в 5 мл осушенного хлороформа пропускали ток сухого газообразного хлористого водорода в течение 25–35 мин. Реакционный раствор светлел и выпадал бесцветный осадок. Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством уксусной кислоты, сушили и перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Полученные аминофенолы (3.40а–е, 3.44а–и, 3.48а, б, 3.50а, б, 3.52а, б, 3.56а, б) окисляли тетраацетатом свинца в уксусной кислоте до соответствующих N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2,5-диалкил-6-хлор-1,4-бензохинонмоно-иминов (3.42а–е) и хлорзамещенных N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-

бензохинонмоноиминов (3.46а–и, 3.49а, б, 3.51а, б, 3.54а, б, 3.58а, б) по методике [41], перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных соединений (3.40а–е, 3.42а–е) приведены в приложении А.7, соединений (3.44а–и, 3.46а–и, 3.48а, б–3.52а, б, 3.54а, б, 3.56а, б, 3.58а, б) приведены в приложении А.8, данные спектров ЯМР ^{1}Н соединений (3.40в, г, 3.42а–е) приведены в приложении Б.7, соединений (3.46а–и, 3.49а, б, 3.51а, б, 3.54а, б, 3.58а, б) – в приложении Б.8, данные спектров ЯМР ^{13}С (3.42д, 3.46г, д) приведены в прилож. В.3 и В.5, соответственно.

Гидробромирование N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6ж–м), N-[арилсульфонилимино-(метил)метил]-2,5-диалкил-6-бром-1,4-бензохинонмоноиминов (3.43а–е), N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9а–и, м, н, 3.47а–и, 3.55а, б). В раствор 0,01 моль соответствующего хинонмоноимина (2.6ж–м, 3.43а–е, 2.9а–и, м, н, 3.47а–и, 3.55а, б) в 10 мл уксусной кислоты при перемешивании и нагревании до 50–60^{o}С порциями вносили 2 мл 40%-ной бромистоводородной кислоты. Реакционный раствор светлел. При добавлении воды выпадал бесцветный осадок, который отфильтровывали и перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Полученные аминофенолы (3.41а–е, 3.45а–и, 3.53а, б, 3.57а, б) окисляли тетраацетатом свинца в уксусной кислоте до соответствующих хинонмоно-иминов (3.43а–е, 3.47а–и, 3.55а, б, 3.59а, б) по методике [41], перекристалли-зовывали из уксусной кислоты.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных соединений (3.41а–е, 3.43а–е) приведены в приложении А.7, соединений (3.45а–и, 3.47а–и, 3.53а, б, 3.55а, б, 3.57а, б, 3.59а, б) – в приложении А.8, данные спектров ЯМР ^{1}Н соединений (3.41г–е, 3.43а–е) приведены в приложении Б.7, соединений (3.47а–и, 3.55а, б, 3.59а, б) – в приложении Б.8, данные спектров ЯМР ^{13}С (3.43г, 3.47д) приведены в прилож. В.3 и В.5, соответственно.

Хлорирование 4-амино-N-ацетилфенолов (2.2а, б, г, д, ж, з). В раствор 2 ммоль исследуемых соединений в 3мл $CHCl_3$ или AcOH пропускали сухой

газообразный хлор со скоростью 15-20 мл/мин при определенной температуре до полного насыщения раствора хлором. Условия хлорирования и выделения продуктов приведены в приложении Г.1. Перекристаллизовывали продукты хлорирования из уксусной кислоты. Состав и строение полученных соединений доказаны данными элементного анализа (приложение А.9) и изучением спектров ЯМР ^{1}Н (приложение Б.9).

Бромирование 4-амино-N-ацетилфенолов (2.2а, б, г, д, ж, з). К раствору 2 ммоль исследуемых соединений в 2 мл $CHCl_3$, AcOH по каплям при перемешивании добавляли раствор брома в соответствующем растворителе при определённой температуре, создавая соотношение исходное вещество–бром (1:5). Через сутки осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из гексана, уксусной кислоты, метанола. Условия бромирования и выделения продуктов реакции приведены в прилож. Д.1. Состав и строение полученных соединений доказаны данными элементного анализа (приложение А.9) и спектров ЯМР ^{1}Н (приложение Б.9).

N-ацетил-2,6-дигалоген-3-метил-1,4-бензохинонмоноимины (3.66, 3.67). Аминофенолы (3.64, 3.65) окисляли толилйодозодиацетатом в бензоле до хинонмоноиминов (3.66, 3.67) по методике [99], перекристаллизовывали из бензола и гексана.

N-ацетил-2,5-диметил-6-галоген-1,4-бензохинонмоноимины (3.70, 3.71), N-ацетил-3,5-диметил-2,6-дигалоген-1,4-бензохинонмоноимины (3.80, 3.81). Аминофенолы (3.68, 3.69, 3.78, 3.79) окисляли тетраацетатом свинца в уксусной кислоте до соответствующих хинонмоноиминов (3.70, 3.71, 3.80, 3.81) по известной методике, описанной в работе [41], перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных соединений (3.66, 3.67, 3.70, 3.71, 3.80, 3.81) приведены в приложении А.9, данные спектров ЯМР ^{1}Н – в приложении Б.9.

Синтез 1,3-бензоксазол-6-олов (3.89а, б, 3.90а, б, е, 3.91а, б, 3.92б, в, е, 3.93а, б, г, ж, 3.94а–д, ж, 3.95а–д, ж, 3.97а, б). К раствору 2 ммоль хинонмоноиминов (3.82а, б, 3.83а, б,е, 3.84а, б, 3.85б, в, е, 3.86а, б, г, 2.3б, 3.87а–д, 3.38б, 3.88а–д, 3.39б, 3.96а, б) в 3 мл $CHCl_3$ по каплям при перемешивании добавляли 2 мл раствора брома в $CHCl_3$ при температуре 45^{o}С, создавая

соотношение исходное вещество–бром 1:5. Раствор оставляли на сутки до полного испарения растворителя. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали небольшим количеством уксусной кислоты, перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных соединений (3.89а, б, 3.90а, б, е, 3.91а, б, 3.92б, в, е, 3.94а–д, ж, 3.95а–д, ж, 3.97а, б) приведены в приложении А.10, спектров ЯМР ^{1}Н – в приложении Б.10, данные спектров ЯМР ^{13}С соединений (3.95г, 3.97б) – в приложении В.4.

Хлорирование N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6ж–м, 2.9а–и), N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-2,6-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9к–п) и 2,5-диалкил-4-амино-N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]фенолов (2.5ж–м, 2.8а–и), 2,6-диалкил-4-амино-N-[арилсульфонилимино(фенил)-метил]фенолов (2.8к–п). В раствор 2 ммоль исследуемых соединений в 2 мл $CHCl_3$, CH_3CO_2H или смеси ДМФА–CH_3CO_2H 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 реакции представлены в приложении Г.2, Г.3. Продукты хлорирования перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Аминофенол (3.48а, б) идентичен продукту, полученному в результате гидрогалогенирования хинонмоноимина (2.9к, л). Состав и строение полученных соединений доказаны данными элементного анализа (приложение А.11), спектров ЯМР ^{1}Н (приложение Б.11) и ЯМР ^{13}С (приложение В.3, В.5).

Бромирование 2,5-диалкил-N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)-метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (2.6ж–м, 2.9а–и), N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-2,6-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов (2.9к–п) и 2,5-диалкил-4-амино-N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]фенолов (2.5ж–м, 2.8а–и), 2,6-диалкил-4-амино-N-[арилсульфонилимино(фенил)-метил]фенолов (2.8к–п). К раствору 2 ммоль исследуемых соединений в 2 мл $CHCl_3$, CH_3CO_2H, смеси ДМФА–CH_3CO_2H 1:5 или ДМФА 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 приложении Д.2, Д.3. Продукты бромирования перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Аминофенолы (3.56а, б, 3.57а, б) идентичны продуктам, полученным в результате гидрогалогенирования хинонмоноиминов (3.54а, б, 3.55а, б). Состав и строение полученных соединений доказаны данными элементного анализа (приложение А.11), изучением ИК-спектров, спектров ЯМР ^{1}Н (приложение Б.11), спектров ЯМР ^{13}С (приложение В.3, В.5).

В ИК спектрах аминофенолов (3.126а, б, 3.127а, б, 3.128б) присутствуют полосы поглощения 3430–3440 (OH), 3310–3330 (NH), 1620–1640 (C=N), 1150, 1290 см$^{-1}$ (SO_2), хинонмоноиминов (3.129а, б, 3.130а–в, 3.131б, в) – 1670 (C=O), 1580 (C=N), 1180, 1320 см$^{-1}$ (SO_2).

Окисление 4-амино-2,5-диалкил-N-[арилсульфонилимино(метил)-метил]фенолов (3.106а, б, 3.107а, 3.108б, 3.114а, б, 3.115а, б, 3.116а, 3.120), 4-амино-2,5-диалкил-3,6-дибром-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]фенолов (3.126а, б, 3.127а, б, 3.128б), 4-амино-2,6-диметил-5-бром- (3.134а, б) и 4-амино-2,6-диметил-3,5-дибром-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]фенолов (3.136а, б). Аминофенолы (3.106а, б, 3.107а, 3.108б, 3.114а, б, 3.115а, б, 3.116а, 3.120, 3.126а, б, 3.127а, б, 3.128б, 3.134а, б, 3.136а, б) окисляли тетраацетатом свинца в уксусной кислоте до соответствующих 2,5-диалкил-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (3.100а, 3.109а, б, 3.110а, 3.112б, 3.117а, б, 3.118а, б, 3.119а), 2,5-диалкил-3,6-дибром-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (3.129а, б, 3.130а, б, 3.131б), 2,6-диметил-5-бром- (3.135а, б) и 2,6-диметил-3,5-дибром-N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (3.137а, б) по методике [41]. Продукты окисления перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений (3.100а, 3.109а, б, 3.110а, 3.112б, 3.117а, б, 3.118а, б, 3.119а, 3.129а, б, 3.130а, б, 3.131б, 3.135а, б, 3.137а, б) приведены в приложении А.11, данные спектров ЯМР ^{1}Н соединений (3.100а, 3.109а, б, 3.110а, 3.119б, 3.129а, б, 3.130а, б, 3.131б, 3.15а, б, 3.137а, б) – в приложении Б.11, данные спектров ЯМР ^{13}С соединений (3.119б, 3.130а, б) – в приложении В.3.

Реакция хинонмоноиминов (3.130б, в) с метанолом. Раствор 1,1 ммоль хинонмоноимина (3.130б, в) в 4 мл метанола кипятили в колбе с обратным холодильником, оснащённым хлоркальциевой трубкой для предотвращения попадания влаги из воздуха, до обесцвечивания окраски. Время реакции составляло 36 [хинонмоноимин (3.130б)] и 30 [хинонмоноимин (3.130в)] часов. Окончание реакции контролировали с помощью ТСХ до исчезновения исходного хинонимина. После охлаждения выпадал бесцветный кристаллический осадок, который отфильтровывали и промывали метанолом.

Состав и строение полученных соединений (3.132а, б) доказаны данными элементного анализа (приложение А.11) и спектров ЯМР ^{1}Н (приложение Б.11).

Рентгеноструктурное исследование 5-бром-6-гидрокси-7-изопропил-4-метил-2-(4-нитрофенил)-1,3-бензоксазол-6-ола (3.95г), N-[4-(толилсульфонил)имино(трихлорметил)метил]-3-изопропил-6-метил-2,5,5,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-она (3.101), N-[4-(хлорфенилсульфонил)-имино(трибромметил)метил]-6-изопропил-3-метил-2-бром-1,4-бензохинон-моноимина (3.105), 2,5-дибром-6-изопропил-3-метил-N-[4-хлорфенил-сульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимина (3.130в) и N-[метилфенилсульфонилимино-(фенил)метил]-2,6-ди-трет-бутил-5,5,6-три-хлор-2-циклогексен-1-она (3.139) проведено при комнатной температуре на автоматическом четырёхкружном дифрактометре «Xcalibur 3» (MoK* излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω и φ-сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом по комплексу программ SHELX97 [174]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели «наездника» с $U_{изо}=nU_{экв}$ неводородного атома, связанного с данным водородным (n=1.5 для метильных и гидроксильной групп и n=1.2 для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Основные кристаллографические параметры соединений, условия дифракционного эксперимента и факторы расходимости приведены в приложении Е.1, координаты атомов – в приложениях Е.4–Е.8.

5.3 Экспериментальная часть к разделу 4

Термодинамические параметры процесса изомеризации ($\Delta G^{\#}_{298K}$, $\Delta H^{\#}$, $\Delta S^{\#}$***)*** были рассчитаны по уравнению Эйринга [177], основываясь на константах, определенных сравнением экспериментальных и расчетных спектров при различных температурах. Теоретические расчеты величин констант скорости процессов Z,E-изомеризации проводились методом анализа полной формы линии в спектрах ЯМР ^{1}H с использованием программ WINDNMR [178], DNMR3 [92] и программы DNMR [179].

Основные результаты диссертации опубликованы в работах [180–188].

ВЫВОДЫ

В результате исследования достигнута основная цель диссертационной работы – на основе экспериментальных данных и квантово-химических расчётов выявлены основные закономерности влияния свойств заместителей у атома азота в N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминах на их реакционную способность и *Z*,*E*-изомеризацию. Выявлены основные закономерности протекания реакций N-ацил- и N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия, арилсульфинатами натрия, галогеноводородами и галогенами.

1. Введение группы $ArSO_2N$ вместо атома кислорода в N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминах приводит к увеличению электроноакцепторности заместителей у хиниминного атома азота и повышению энергии НСМО по сравнению с N-ацил-1,4-бензохинонмоноиминами. Для хинонмоноиминов, имеющих свободное 2- и/или 6-положение хиноидного ядра, это приводит к увеличению вклада зарядового контроля в реакции с роданидом калия и способствует образованию 1,3-бензоксазол-2-тионов, а также нуклеофильному присоединению арилсульфинатов натрия, а в случае 2,6-диметилзамещенных производных – к увеличению вклада ион-радикального механизма в последней реакции.

2. Направление гидрогалогенирования N-ацил- и N-[арилсульфонилимино-(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов определяется энергией переходного состояния, которое образуется в результате реакции: при наличии в молекуле хинонмоноимина свободного 2- и/или 6-положения хиноидного ядра реализуется только 1,4-присоединение, 6,3-присоединение возможно только для 2,6-дизамещенных хинонмоноиминов.

3. Найден новый метод синтеза производных 1,3-бензоксазол-6-ола при действии брома на N-ацил-1,4-бензохинонмоноимины, образование которых

включает атаку атомом брома атома кислорода группы C=O хиноидного ядра и последующую внутримолекулярную перегруппировку.

4. При галогенировании N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов впервые выявлено галогенирование метильной группы имидоильного фрагмента, которое протекает через галогенирование атома азота связи C=N хиноидного ядра, последующее отщепление радикала галогена и быстрое галогенирование соседней метильной группы.

5. Расчитаны теоретические барьеры процессов изомеризации, протекающие в растворах N-[арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов: быстрой изомеризации (топомеризации) относительно хининиминной связи C=N, изомеризации относительно экзоциклической связи C=N, а также атропоизомерии – заторможенного вращение вокруг σ-связи =N–C=, соединяющей два иминных фрагмента.

6. N-[Арилсульфонилимино(метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоно-имины имеют более низкие барьеры инверсии хининиминного атома азота по сравнению с N-ацил-1,4-бензохинонмоноиминами, что обусловлено уменьшением разницы энергии НЭП атома азота между переходными и основными состояниями. В спектрах ЯМР ^{1}H N-[арилсульфонилимино-(фенил)метил]производных проявляется вращение вокруг связи =N–C=, соединяющей два иминных фрагмента, а в случае N-[арилсульфонилимино-(метил)метил]производных – инверсия атома азота екзоциклической связи C=N, активационные параметры которых определены эксериментально.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Willstätter R. Ueber Chinondiimid / R. Willstätter, E. Mayer // Berichte. – 1904. – Bd. 37. – P. 1494–1507.

2. Tsatsaroni E. G. Structure-stability relationships in some azo disperse dyes / E. G. Tsatsaroni // Dyes and Pigments. – 1996. – Vol. 31, № 4. – P. 301–307.

3. Kinetic studies on the proton-catalysed hydrolytic decomposition of quinone-imine dyes / M. Barra, L. M. Croll, A. Tan [et al.] // Dyes and Pigments. – 2002. – Vol. 53, № 2. – P. 137–142.

4. Jesionowski T. Characterisation of pigments obtained by adsorption of C.I. Basic Blue 9 and C.I. Acid Orange 52 dyes onto silica particles precipitated via the emulsion route / T. Jesionowski // Dyes and Pigments. – 2005. – Vol. 67, № 2. – P. 81–92.

5. Редько А. В. Основы фотографических процессов / А. В. Редько – С. – П.: Лань, 1999. – 512 с.

6. Вулканизация хлоропренового каучука моноэфирами п–бензохинондиоксима / И. П. Черенюк, А. В. Ананьин, Е. А. Титов [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. Изд-во Харьковского ун–та. – 1973. – Вып. 29. – С. 32–35.

7. Влияние производных *п*-хинондиоксима на когезионную прочность синтетического изопренового каучука / В. Н. Калиниченко, А. П. Авдеенко, Т. П. Лебедина [и др.] // Известия ВУЗ СССР. Химия и химическая технология. – 1976. – Т. 19, Вып. 5. – С. 768–770.

8. О двойственной реакционной способности 1,2-дизамещенных дигидро-N-гетероароматических систем / А. К. Шейнкман, Т. С. Чмиленко, Г. Г. Вдовкина [и др.] // Химия гетероциклических соединений. – 1985, № 6. – С. 806–809.

9. Механизм ароматизации 1-замещенных 2-фенил-1,2-дигидрохинолинов / А. К. Шейнкман, Т. С. Чмиленко, Г. Г. Вдовкина [и др.] // Всесоюзное

совещание по химии азинов. – Свердловск, 1985. – С. 103.

10. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир. – 1970. Т.1. С. 407.

11. А.с. 428274 СССР. Кислотно-основной индикатор / Е. А. Титов, А. П. Авдеенко, В. Ф. Рудченко [и др.] (СССР). – № 428274; заявл. 31.03.72; опубл. 15.05.74, Бюл. № 18.

12. Авдеенко А. П. Кислотно-основные индикаторы / А. П. Авдеенко, Н. И. Евграфова, Л. В. Семенякова // Вопросы химии и химической технологии. – 1990. – Вып. 92. – С. 33–37.

13. Хинонимины в органическом функциональном анализе. Применение N-фенилсульфонил-1,4-бензохинонимина / С. С. Артемченко, В. В. Петренко, А. Г. Юрченко [и др.] // Журнал аналитической химии. – 1991. – Т. 46, Вып. 5. – С. 926–934.

14. Бурмистров К. С. Синтез и реакционная способность хинониминов и их аналогов: дис. … доктора хим. наук : 02.00.03 / Бурмистров Константин Сергеевич. – Днепропетровск, 1990. – 444 с.

15. Применение аддуктов N-аренсульфонил-*п*-хинониминов с диалкилфосфитами в качестве присадок к технологическим средам / Э. А. Станчук, В. Н. Грипас, А. П. Авдеенко [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. Изд-во Харьковского ун-та. – 1976. – Вып. 43. – С. 36–39.

16. Цитотоксическая активность сексвитерпенхинонов из морских губок / А. М. Попов, Н. М. Ребачук, Н. К. Уткина [и др.] // Всес. конф. по химии хинонов и хиноидных соединений, 3–5 июля 1991 г.: тезисы докл. – Новосибирск, 1991. – С. 163.

17. A synthetic approach to discorhabdin alkaloids: hypervalent iodine oxidation of *p*-substituted phenol derivatives to azacarbocyclic spirodienones / Y. Kita, T. Yakura, H. Tohma [et al.] // Tetrahedron Letters. – 1989. – Vol. 30, № 9. – P. 1119–1120.

18. Hiroshi M. Anticancer molecules. Structure, function and design / M. Hiroshi // Annals of the New York Academy of Sciences. – 1999. – Vol. 886. –

P. 303.

19. Катралл Р. В. Химические сенсоры / Р. В. Катралл. – М. : Научный мир, 2000. – 144 с.

20. Минкин В. И. Молекулярные компьютеры / В. И. Минкин // Химия и жизнь. – 2004. – № 2. – С. 13–17.

21. Petersen S. Synthese einfacher Chinon-Derivate mit fungiziden, bakteriostatischen oder cytostatischen Eigenschaften / S. Petersen, W. Gauss, E. Urbschat // Angewandte Chemie. – 1955. – Bd. 67, № 8. – S. 217–240.

22. Fernando C. R. Studies on the mechanism of toxicity of acetaminophen. Synthesis and reactions of N-acetyl-2,6-dimethyl and N-acetyl-3,5-dimethyl-*p*-benzoquinone imides / C. R. Fernando, I. C. Calder, K. N. Ham // Journal of Medicinal Chemistry. – 1980. – Vol. 23, № 11. – P. 1153–1158.

23. Actinomycine. XXVI. Synthesen von Actinomycinen and actinomycin-ähnlichen Chromopeptiden. Actinocinyl-bis-L-threonin / H. Brockmann, H. Lackner, R. Mecke [et al.] // Chemische Berichte. – 1966. – Bd. 99, № 3. – S. 717–1088.

24. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н. Н. Мельников. – Москва: Химия, 1987. – 711 с.

25. Synthesis and Hemostatic Activity of 1,2-Naphthoquinones / T. Yamada, T. Yamashita, M. Nakamura [et al.] // Journal of the Pharmaceutical Society of Japan. – 1980. – Vol. 100, № 8. – P. 799–806.

26. Antitumor Activity of Shikonin, Alkannin and Their Derivatives. II. X-Ray Analysis of Cyclo-alkannin Leucoacetate, Tautomerism of Alkannin and Cycloalkannin and Antitumor Activity of Alkannin Derivatives / U. Sankawa, H. Otsuka, Y. Kataoka [et al.] // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. – 1981. – Vol. 29, № 1. – P. 116–122.

27. Novel Tetramethylpiperidine-Substituted Phenazine That Inhibits the Proliferation of Multidrag-Resistant Cancer Cell Lines / C. E. J. Van Rensburg, G. Joone, E. Van Niekerk [et al.] // Anticancer Molecules. Structure, function, and design. Annals of the New York Academy of Sciences. – 1999. – Vol. 886. – P. 280–282.

28. Gupta S. P. Quantitative Structure-Activity Relationship Studies on Anticancer Drugs / S. P. Gupta // Chemical Reviews. – 1994. – Vol. 94, №. 6. – P. 1507–1551.

29. Subramanian S. Structure-Activity Relationship Study of Lapachol and Some Derivatives of 1,4-Naphthoquinones Against Carcinosarcoma Walker 256 / S. Subramanian, M. M. C Ferreira, M. A. Trsic // Structural Chemistry. – 1998. – Vol. 9, № 1. – P. 47–57.

30. Преображенская М.Н. Структура и биологическая активность противоопухолевых и антиретровирусных антибиотиков, содержащих хиноновое ядро // Всесоюзная конференция по химии хинонов и хиноидных соединений. Тезисы докладов. – Новосибирск : 1991. – С. 17.

31. Josephy P. D. The Molecular Toxicology of Acetaminophen / P. D. Josephy // Drug Metabolism Reviews. – 2005. – Vol. 37. – P. 581–594.

32. Drug metabolism and drug toxicity / B. K. Park, N. R. Kitteringham [et al.] // Inflammopharmacology. – 2001. – Vol. 9, № 12. – P. 183–199.

33. Albano E. Mechanisms of N-acetyl-p-benzoquinone imine cytotoxicity / E. Albano, M. Rundgren, P. J. Harvison [et al.] // Molecular Pharmacology. –1985. – Vol. 28. – P. 306–311.

34. N-acetyl-p-benzoquinone imine: A cytochrome P-450-mediated oxidation product of acetaminophen / D. C. Dahlin, G. T. Miwa, A. Y. H. Lu [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 1984. – Vol. 81. – P. 1327–1331.

35. Senter Inhibition of macrophage migration inhibitory factor (MIF) tautomerase and biological activies by acetaminophen metabolites / P. D. Senter, Y. Al-Abed, C. N. Metz [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2002. – Vol. 99, № 1. – P. 144–149.

36. The Toxicity of Acetaminophen and N-Acetyl-p-benzoquinone Imine in Isolated Hepatocytes Is Associated with Thiol Depletion and Increased Cytosolic Ca^{2+} / M. Moore, H. Thor, G. Moore [et al.] // Journal of Biological Chemistry. –

1985. – Vol. 260, № 24. – P. 13035–13040.

37. Acetaminiphen-induced hepatic necrosis. III. Cytochrome P-450-mediated covalent binding in vitro / W. Z. Potter, D. C. Davis, J. R. Mitchell [et al.] // Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics. – 1973. – Vol. 187, – № 1. – P. 203–210.

38. N-Hydroxylation of p-Acetophenetidide as a Factor in Nephrotoxicity / I. C. Calder, M. J. Creek, P. J. Williams [et al.] // Journal of Medicinal Chemistry. – 1973. – Vol. 16, № 5. – P. 499–502.

39. Liver and Kidney Damage Induced by N-Hydroxyparacetamol / K. Healey, I. C. Calder, A. C. Yong [et al.] // Xenobiotica. – 1978. – Vol. 8, № 7. – P. 403–411.

40. Toward optimization of the linker substructure common to transthyretin amyloidogenesis inhibitors using biochemical and structural studies / S. M. Johnson, S. Connelly, I. A. Wilson [et al.] // Journal of Medicinal Chemistry. – 2008. – Vol. 51, № 20. – P. 6348–6358.

41. Синтез, рентгеноструктурный анализ и спектры ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C N-[N-арилсульфониларил(метил)имидоил]-1,4-бензохинониминов – производных N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, В.В. Пироженко, Л. М. Ягупольский [и др.] // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37. – Вып. 7. – С. 1043–1051.

42. Марченко И. Л. Строение и реакционная способность N-ацил-, N-[N-арилсульфониларил(метил)имидоил]-1,4-бензохинониминов: дис. … канд. хим. наук : 02.00.03. – Днепропетровск, 2002. – 174 с.

43. Закусов В. В. Фармакология, 2 изд., изд-во «Медицина». – М., 1966. – С. 401–406.

44. Машковский М. Д. Лекарственные средства: В 2 т. Т. 2. – М.: ООО «Издательство Новая Волна», 2002. – С. 273–289.

45. Страчунский Л. С. Сульфаниламиды / Л. С. Страчунский, С. Н. Козлов // Современная антимикробная химиотерапия. Руководство для врачей. – М. : Боргес, 2002. – 432 с.

46. The mechanism of prevention of paracetamol-induced hepatotoxicity by

3,5-dialkil substition. The roles of glutathione depletion and oxidative stress / R. Straat, J. Vries, A. J. Debets [et al.] // Biochemical Pharmacology. – 1987. – Vol. 36, № 13. – P. 2065–2070.

47. Comparative cytotoxic effects of acetaminophen (N-acetyl-*p*-aminophenol), a non-hepatotoxic regioisomer acetyl-*m*-aminophenol and their postulated reactive hydroquinone and quinone metabolites in monolayer cultures of mouse hepatocytes / J. A. Holme, J. K. Hongslo, C. Bjorge [et al.] // Biochemistry Pharmacology. – 1991. – Vol. 42, № 5. – P. 1137–1142.

48. Bessems J. G. M. Paracetamol (Acetaminophen)-Induced Toxicity: Molecular and Biochemical Mechanisms, Analogues and Protective Approaches / J. G. M. Bessems, N. P. E. Vermeulen // Critical Rewiews in Toxicology. – 2001. – Vol. 31, № 1 – P. 55–138.

49. Bozsak R. Paracetamol Anilinderivat und Analgetikum. – 2010. – GRIN Verlag, Norderstedt, Germany. – 37 p.

50. Gemborys M. W. Sunthesis of N-Hydroxyacetaminophen, a Postulated Toxic Metabolite of Acetaminophen, and Its Phenolic Sulfate Conjugate / M. W. Gemborys, G. W. Gribble, G. H. Mudge // Journal of Medicinal Chemistry. – 1978. – Vol. 21, № 7. – P. 649–652.

51. Mason R. P. Free radicals of acetaminophen: their subsequent reactions and toxicological significance / R. P. Mason, V. Fischer // Federation Proceedings. – 1986.– Vol. 45, № 10. – P. 2493–2499.

52. Oxidation of Acetaminophen to its Toxic Quinone Imine and Nontoxic Catechol Metabolites by Baculovirus-Expressed and Purified Human Cytochromes P450 2E1 and 2A6 / W. Chen, L. L. Koenigs, S. J. Thompson [et. al.] // Chemical Research in Toxicology. – 1998. – Vol. 11, № 4. – P. 295–301.

53. Kiran T. S. Oxidation of N-(4-Hydroxyphenyl)Acetamide (Paracetamol) Drug by Diperiodatocuprate(III) in Aqueous Alkaline Medium by Stopped Flow Technique / T. S. Kiran, D. C. Hiremath, S. T. Nandibewoor // Physical Chemistry – 2007. – Vol. 221, № 4. – P. 501–517.

54. Dahlin D. C. Synthesis, decomposition kinetics, and preliminary

toxicological studies of pure N-acetyl-p-benzoquinoneimine, a proposed toxic metabolite of acetaminophen / D. C. Dahlin, S. D. Nelson // Journal of Medicinal Chemistry. – 1982. –Vol. 25, № 8. – P. 885–886.

55. Bedner M. Transformation of Acetaminophen by Chlorination Produces the Toxicants 1,4-Benzoquinone and N-Acetyl-p-benzoquinone Imine / M. Bedner, W. A. Maccrehan // Environmental Science & Technology. – 2006. – Vol. 40. – P. 516–522.

56. Protein and nonprotein cysteinyl thiol modification by N-acetyl-p-benzoquinone imine via a novel ipso adduct / W. Chen, J. P. Shockcor, R. Tonge [et. al.] // Biochemistry. – 1999. – Vol. 38, № 25. – P. 8159–8166.

57. Activation and detoxication of aminophenols. II. Synthesis and structural elucidation of variousthiol addition products of 1,4-benzoquinoneirnine and N-acetyl-1,4-benzoquinoneimine / K.-G. Eckert, P. Eyer, J. Sonnenbichler [et. al.] // Xenobiotica. – 1990. – Vol. 20, № 4. – P. 333–350.

58. Reduction and glutathione conjugation reactions of N-acetyl-p-benzoquinone imine and two dimethylated analogues / G. M. Rosen, E. J. Rauckman, S. P. Ellington [et. al.] // Molecular Pharmacology. – 1984. – Vol. 25, № 1. – P. 151–157.

59. Clark W. M. 1,2-Addition of sulfur nucleophiles to the N-acylated imine linkage. A model study for the incorporation of sulfur nucleophiles during metabolism of acylated aromatic amines / W. M. Clark, J. S. Swenton // Journal of Organic chemistry. – 1990. – Vol. 55, № 13. – P. 3969–3971.

60. Structural Basis of inactivation of Thiol Protease by N-acetyl-p-benzoquinone imine (NAPQI). A Knowledge-Based Molecular Modeling of the Adduct of NAPQI with Thiol Protease of the Papain Family / A. K. Pal, S. Ghosh, A. K. Bera [et. al.] // Journal of Molecular Modeling. – 2000. – Vol. 6, № 12. – P. 648–653.

61. Morse H. N. Ueber eine neue Darstellungsmethode der Acetylamidophenol // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1878. – Vol. 11. – P. 232–233.

62. Harvison P. J. Comparative Toxicities and Analgesic Activities of Three

Monomethylated Analogues of Acetaminophen / P. J. Harvison, A. J. Forte, S. D. Nelson // Journal of Medicinal Chemistry. – 1986. – Vol. 29. – P. 1737–1743.

63. Препаративная органическая химия / Под ред. Н.С. Вульфсона. – М.: Химия, 1964. – 402 с.

64. Silverman M., Lydecker M., Randolph Lee P. Bad Medicine: The Prescription Drug Industry in the Third World. – Stanford University Press, 1992. – P. 88–90.

65. Fujita S. The chemistry of quinone di- and monosulfonimides / S. Fujita // Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan. – 1985. – Vol. 43, № 2. – P. 153–166.

66. Adams R. Quinone imides. IV. *p*-Quinone monosulfonimides / R. Adams, J. H. Looker // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – Vol. 73, № 3.– P. 1145–1149.

67. Фенилйодозодиацетат – дегидрирующий реагент в синтезе N-арен-сульфонилхинониминов / В. Д. Зинухов, Н. П. Безверхий, Р. П. Науменко [и др.] // Деп. в УкрНИИНТИ 11.09.85 г., № 2135 – Ук.

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

69. Титов Е. А. Синтез N-замещенных *пара*-хинониминов / Е. А. Титов, А. П. Авдеенко // Журнал органической химии. – 1972. – Т. 8, Вып. 3. – С. 616–620.

70. Бурмистров К. С. Природа влияния заместителя при атоме азота на ОВ потенциалы *п*-бензохинонмоноиминов / К.С. Бурмистров, С.И. Бурмистров // Журнал органической химии. – 1980. – Т. 16, Вып. 7. – С. 1487–1494.

71. Kumar A. Synthesis, antimicrobial, and QSAR studies of substituted benzamides / A. Kumar, B. Narasimhan, D. Kumar // Bioorganic Medicinal Chemistry. – 2007. – Vol. 15. – P. 4113–4124.

72. Toward optimization of the linker substructure common to transthuretin amuloidogenesis ingibitors using biochemical and structural studies / S. M. Johnson, S. Connelly, I. A. Wilson [et al.] // Journal of Medicinal Chemistry. – 2008. – Vol. 51. – P. 6348–6358.

73. Synthesis and Characterization of a Triphenylphosphoniumconjugated Peroxidase Mimetic / A. Filipovska, G. F. Kelso, S. E. Brown [et al.] // Journal of Biological Chemistry. – 2005. – Vol. 280, №. 25. – P. 24113–24126.

74. Poly(sulfone ether amide amide)s as a new generation of soluble, thermally stable polymers / S. Mehdipour-Ataei, Y. Sarrafi, M. Hatami [et al.] // European Polymer Journal. – 2005. – № 41. – P. 491–499.

75. Mehdipour-Ataei Sh. Novel thetmally stable polyimides based on flexible diamine: synthesis, characterization, and properties / Sh. Mehdipour-Ataei, Y. Sarrafi, M. Hatami // European Polymer Journal. – 2004. – Vol. 40, № 9. – P. 2009–2015.

76. Бурмистров К. С. Синтез и окислительно-восстановительные потенциалы N-ароилхинониминов / К. С.Бурмистров, С. И.Бурмистров // Вопросы химии и химической технологии. – 1979. – Вып. 55. – С. 120–124.

77. N-[N-Арен(алкан)сульфонилбензимидоил]производные *n*-хинониминов / А. П. Авдеенко, К. С. Бурмистров, В. Л. Дубина [и др.] // Украинский химический журнал – 1980. – Т.46. – № 10. – С. 1081–1083.

78. Mild and eco-friendly chemoselective acylation of amines in aqueous medium / S. Naik, G. Bhattachrijya, V. R. Kavala [et al.] // Archive for Organic Chemistry. – 2004. – P. 55–63.

79. Лудченко О.Н. Закономерности процессов галогенирования и гидрогалогенирования N-замещенных *n*-хинонмоноиминов: дис. … канд хим. наук: 02.00.03 / Лудченко Оксана Николаевна. – Днепропетровск: УГХТУ, 2007. – 188 с.

80. Романьков Д. А. Взаимодействие N-замещённых 1,4-бензохинониминов с арилсульфинатами натрия и роданидом калия: дис. … канд. хим. наук: 02.00.03. – Днепропетровск: УГХТУ, 2009. – 252 с.

81. Nichols G. Physicochemical Characterization of the Orthombic Polymorph of Paracetamol Crystallizied from Solution / G. Nichols, C. S. Frampton // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 1998. – Vol. 87, № 6. – P. 684–693.

82. Синтез и структура N-арил(фенокси, бензилиден)ацетил-1,4-

бензохинонмоноиминов / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, В. М. Васильева [и др.] // Журнал органической химии. – 2012. – Т. 48. – Вып. 10. – С. 1313–1323.

83. Активированная стерически напряженная связь C=N в N-замещенных *п*-хинонмоно- и дииминах. XIV. Взаимодействие некоторых 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов со спиртами / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, В. М. Васильева [и др.] // Журнал органической химии. – 2013. – Т. 49. – Вып. 1. – С. 59–68.

84. Авдеенко А. П. Активированная стерически напряженная связь C=N в N-замещенных *п*-хинонмоно- и дииминах. X. Реакция N-[N-арилсульфонилфенил(метил)имидоил]-3,5-диметил-1,4-бензохинониминов со спиртами / А. П. Авдеенко, И. Л. Марченко // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37. – Вып. 11. – С. 1661–1665.

85. Kessler H. Thermal isomerization about double bonds. Rotation and inversion / H. Kessler // Tetrahedron. – 1974. – Vol. 30, № 13. – P. 1861–1870.

86. Roberts J. D. Nuclear magnetic resonance spectroscopy. Kinetics of isomerization of *p*-substituted hexafluoroacetone N-phenylimines / J. D. Roberts, G. E. Hall, W. J. Middleton // Journal of the American Chemical Society. – 1971. – Vol. 93, № 19. – P. 4778–4781.

87. Kerek F. Mechanism of the uncatalysed syn-anti-isomerization of imine systems. Part IV. A theoretical study of the influence of substituents / F. Kerek, G. Ostrogovich, Z. Simon // Journal of the Chemical Society B. – 1971. – P. 541–544.

88. Пироженко В. В. Изучение процессов Z,E-изомеризации N-арил-сульфонил- и N-арилтио-1,4-бензохинониминов методом динамического ЯМР / В. В. Пироженко, Ю. П. Егоров // Украинский химический журнал. – 1992. – Т. 58, № 7. – С. 567–575.

89. Kessler H. Nachweis innermolekularer Beweglichkeit in chinoiden Systemen durch NMR-Spektroskopie / H. Kessler // Angewandte Chemie. – 1967. – Bd. 79, № 22. – P.997.

90. Термическая Z,E-изомеризация иминов. VI. N-Арилсульфонилимины

ацетона и 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинона / А. В. Просяник, Н. Ю. Кольцов, В. А. Романченко [и др.] // Журнал органической химии. – 1987. – Т. 23, Вып. 2. – С. 375–382.

91. Вырожденная Z,E-изомеризация 4-арилсульфонилимино-2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинонов / В. В. Белов, С. В. Лобань, К. С. Бурмистров [и др.] // Журнал органической химии. – 1983. – Т. 19, Вып. 4. – С. 825–827.

92. Пироженко В. В. Спектроскопическое исследование электронного строения и конфигурационной устойчивости некоторых производных бензохиниминов: дис. … кандидата хим. наук : 02.00.03 / Пироженко Владимир Валентинович. – Киев, 1992. – 174 с.

93. Пироженко В. В. Исследование процессов топомеризации N-ароил-*п*-бензохинонмоноиминов методом ЯМР / В. В. Пироженко, А. П. Авдеенко // Журнал органической химии. – 1995. – Т. 31. – Вып. 11. – С. 1686–1691.

94. Loos R. Ambident reactivity of the thiocyanate anion revisited: can the product ratio be explained by the hard soft acid base principle / R. Loos, S. Kobayashi, H. Mayr // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – Vol. 125. – P. 14126–14132.

95. Взаимодействие N-(п-толил)-1,4-бензохинонмоноимина с роданистоводородной кислотой / К. С. Бурмистров, Н. В. Торопин, С. И. Бурмистров [и др.]// Журнал органической химии. – 1992. – Т. 28. – Вып. 9. – С. 1900–1904.

96. Rajappa S. Quinon-imides: regiospecificity of nucleophilic attack on N-alkanesulphonyl-N'-alkanoyl-1,4-benzoquinoneimines / S. Rajappa, S. J. Shenoy // Tetrahedron. − 1986. – Vol. 42. – N. 20. – P. 5739–5746.

97. Роданирование N-арилсульфонил-, N-ароил- и N-[(N-арилсульфонил)-бензимидоил]-1,4-бензохинонмоноиминов / А. П. Авдеенко, В. В. Пироженко, С. А. Коновалова [и др.] // Журнал органической химии. – 2009. – Т. 45. – С. 419–426.

98. Авдеенко А. П. Роданирование N-арилсульфонил-N'-ароил-1,4-бензохинондииминов / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, Д. А. Романьков // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 1. – С. 9–13.

99. Синтез и роданирование N-алкил(трифторметил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Михайличенко [и др.] // Журнал органической химии. – 2011. – Т. 47. – Вып.4. – С. 513–522.

100. Васильева В. М. Синтез, строение и реакционная способность N-арил(фенокси, бензилиден)ацетил-1,4-хинонмоноиминов: дис. … канд. хим. наук: 02.00.03. – Днепропетровск: УГХТУ, 2014. – 125 с.

101. Adams R. Quinone imides. XXXIX. Adducts of quinone monoimides and conversion of active methylene adducts of benzofurans / R. Adams, Z. Whitaker // Journal of the American Chemical Society. – 1956. – Vol. 78, № 3. – P. 658–663.

102. Adams R. Quinone imides. XXXIII. Orientation of adducts from 2-benzenesulfonyl-p-quinonedibenzenesulfonimide / R. Adams, T. E. Young, R. W. P. Short // Journal of the American Chemical Society. – 1954. – Vol. 76, № 4. – P. 1114–1118.

103. Ничволода В. М. Реакция N-(*п*-толуолсульфонил)-1,4-хинонмоноиминов с *п*-толуолсульфиновой кислотой / В. М. Ничволода, К. С. Бурмистров, В. И. Марков // Журнал органической химии. – 1985. – Т. 21. – Вып. 5. – С. 1069–1071.

104. Химически генерированные анион-радикалы N-(4-толуол)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов / В. М. Ничволода, Ю. Н. Алаев, Л. В. Лукьяненко [и др.] // Журнал органической химии. – 1986. – Т. 22. – Вып. 5. – С. 1111–1112.

105. Взаимодействие N-замещенных 2,6(3,5)-диалкил-1,4-бензохинониминов с арилсульфиновыми кислотами / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, Д. А. Романьков [и др.] // Журнал органической химии. – 2009. – Т. 45. – Вып. 1. – С. 55–74.

106. Взаимодействие N-замещенных 2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфиновыми кислотами / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, Д. А. Романьков [и др.] // Журнал органической химии. – 2009. – Т. 45. – Вып. 3. – С. 395–405.

107. Взаимодействие некоторых N-замещенных 1,4-бензохинониминов с арилсульфинатами натрия / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, Д. А. Романьков

[и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 1. – С. 14–23.

108. Взаимодействие N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, А. Г. Сергеева [и др] // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 2. – С. 9–17.

109. Авдеенко А. П. Реакция N-метил(трифторметил)-сульфонил-1,4-бензохинониминов с сульфинатами натрия / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. Н. Михайличенко [и др.] // Журнал органической химии. – 2012. – Т. 48. – Вып. 2. – С.233–244.

110. Михайличенко О. Н. Синтез, строение и реакционная способность N-сульфонилзамещённых 1,4-хинониминов: дис. … канд. хим. наук: 02.00.03. – Днепропетровск: УГХТУ, 2012. – 173 с.

111. Юрченко А. Г. Исследование реакции хинониминов с нуклеофильными реагентами: дис. … канд. хим. наук : 02.00.03 / Юрченко Александр Григорьевич. – Днепропетровск, 1993. – 127 с.

112. Хинонимины и хиноидные макроциклы. III. Протонирование N-арил-1,4-бензохинонмоноиминов / Э. Я. Маркава, Д. В. Канепе, Э. Э. Лиепиньш [и др.] // Журнал органической химии. – 1980. – Т. 16, Вып. 11. – С. 2362–2368.

113. Бурмистров К. С. Присоединение хлористого водорода к N-(*п*-толил)-1,4-бензохинонмоноимину и его хлорзамещенным / К. С. Бурмистров, Н. В. Торопин // Журнал органической химии.– 1985. – Т. 21. – Вып. 7. – С. 1544–1550.

114. Реакция бромистого водорода с N-(*п*-толил)- и N-(*п*-толил-сульфонил)-1,4-бензохинонмоноиминами / Н. В. Торопин, К. С. Бурмистров, С. И. Бурмистров [и др.] // Журнал органической химии. – 1986. – Т. 22. – Вып. 5. – С. 999–1005.

115. Бурмистров К. С. Реакция бромистого водорода с N-арил-1,4-бензохинонмоноиминами / К. С. Бурмистров, Н.В. Торопин, С.И. Бурмистров // Журнал органической химии. – 1993. – Т.29, Вып.6. – С.1170–1174.

116. Торопин Н. В. / Присоединение хлористого водорода к N-(*п*-толил)-1,4-бензохинонмоноимину / Н. В.Торопин, К. С. Бурмистров // Журнал

органической химии. – 1983. – Т. 19. – Вып. 7. – С. 1546.

117. Бурмистров К. С. Присоединение хлористого водорода к N-арил-1,4-бензохинонмоноиминам / К. С. Бурмистров, А. Г. Юрченко // Журнал органической химии. – 1985. – Т. 21. – Вып. 3. – С. 575–578.

118. Adams R. The synthesis and reactions of quinone mono- and di-imides / R. Adams, W. Reifschneider // Bull. Chemical Society France. – 1958. – № 1. – P. 23–64.

119. Авдеенко А. П. Взаимодействие N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с хлористым водородом в диметилформамиде / А. П. Авдеенко, Н. В. Величко // Журнал органической химии. – 1993. – Т. 29. – Вып. 6. – С. 1167–1169.

120. Авдеенко А. П. Гидробромирование N-арилсульфонил-1,4-бензо(нафто)хинонмоно- и дииминов / А. П. Авдеенко, Н. В. Величко // Журнал органической химии. – 1992. – Т. 28. – Вып. 6. – С. 1257–1263.

121. Авдеенко А. П. Галогенирование N-замещенных *пара*-хинонмоноиминов и эфиров *пара*-хинонмонооксимов. X. Галогенирование N-ароил-2,5(2,3)-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. Н. Лудченко // Журнал органической химии. – 2009. – Т. 45. – Вып. 12. – С. 1804–1817.

122. 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 / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. Н. Лудченко [и др.] // Журнал органической химии. – 2009. – Т. 45. – Вып. 11. – С. 1660–1670.

123. Авдеенко А.П. Гидрохлорирование и гидробромирование N-(N-арилсульфониларилимидоил)-1,4-бензохинониминов / А. П. Авдеенко, И. Л. Марченко, С. А. Коновалова // Журнал органической химии.– 2001. – Т. 37. – Вып. 1. – Вып.1. – С. 82–92.

124. Fernando C. R. N-Acetyl-2,3,5,6-tetrachloro-p-benzoquinone imine / C. R. Fernando, I. C. Calder // Australian Journal of Chemistry. – 1980. – Vol. 33,

№ 10. – P. 2299–2305.

125. Авдеенко А. П. Хлорирование N-ацилпроизводных *n*-аминофенолов(нафтолов) и *n*-фенилендиаминов / А. П. Авдеенко, И. Л. Марченко // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37. – Вып. 6. – С. 869–876.

126. Авдеенко А. П. Галогенирование N-замещенных *пара*-хинонмоноиминов и эфиров *пара*-хинонмонооксимов. XII. Галогенирование N-ароил-2(3)-метил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. Н. Лудченко // Журнал органической химии. – 2010. – Т. 46. – Вып. 11. – С. 1624–1633.

127. Галогенирование N-замещенных *пара*-хинонмоноиминов и эфиров *пара*-хинонмонооксимов. VII. Галогенирование N-ароил-(арилсульфонил)-2,6-диизо-пропил-1,4-бензохинонимин-нов и 4-ароил(арилсульфонил)-оксимино-2,6-диизопропил-2,5-циклогексадиен-1-онов / А. П.Авдеенко, В. В. Пироженко, С. А. Коновалова, [и др.] // Журнал органической химии. – 2008. – Т. 44. – Вып. 4. – С. 547-557.

128. 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 / А. П. Авдеенко, В. В. Пироженко, С. А. Коновалова, [и др.] // Журнал органической химии. – 2008. – Т. 44. – Вып. 6. – С. 818-824.

129. Авдеенко А. П. Хлорирование N-(N-арилсульфониларилимидоил)-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм / А. П. Авдеенко, И. Л. Марченко, С. А. Коновалова // Журнал органической химии. – 2002. – Т.38. – Вып.4. – С.571–578.

130. Бромирование N-(N-арилсульфониларилимидоил)-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм / А. П. Авдеенко, И. Л. Марченко, Л. В. Дементий [и др.] // Украинский химический журнал. – 2001. – Т.67, № 6. – С. 111–116.

131. Adams R. Quinone Imides. I. p-Quinone Disulfonimides / R. Adams,

A. S. Nagarkatti // Journal of the American Chemical Society. – 1950. – Vol. 72, № 10. – P. 4601–4606.

132. Реакционная способность хинониминов и их аналогов / К. С. Бурмистров, Н. В. Торопин, А. В. Вакуленко [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2000. – Вып. 2. – С. 30–33.

133. Электронное строение и основность метиламинов / А. В. Просяник, О. С. Лебедь, Н. В. Куцик [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2012 – № 4. – С. 16–23.

134. Справочник химика, Т. 3 – М.: Гос. научно-техн. изд-во литературы, 1965. – 1080 с.

135. Дубина В. Л. Окислительно-восстановительные потенциалы систем N-аренсульфонилхинонимин-аренсульфамидофенол / В. Л. Дубина, К. С. Бурмистров // Журнал органической химии. – 1977. – Т. 13, Вып. 2. – С. 378–380.

136. MariamY. H. A computational study on the relative reactivity of reductively activated 1,4-benzoquinone and its isoelectronic analogs / Y. H. Mariam, A. Sawyer // Journal of Computer-Aided Molecular Design. – 1996. – Vol. 10. – P. 441–460.

137. MariamY.H. Hybrid Hartee–Fock/density functional (HF/DF) calculations of adiabatic electron affinities (Eaad's) of neutral hydroquinone radicals of 1,4-benzoquinone (1) and 1,4-benzoquinone imine (2) / Y. H. Mariam, L. Chantranupong // Journal Mol. Struct. – 1998. – Vol. 454. – P. 237–258.

138. Fischer V. Stable Free Radical and Benzoquinone Imine Metabolites of an Acetaminophen Analogue / V. Fischer, R. P. Mason // Journal of Biological Chemistry. – 1984. – Vol. 259, № 16. – P. 10284–10288.

139. Formation of 4-Aminophenoxyl Free Radical from the Acetaminophen Metabolite N-Acetyl-p-benzoquinone Imine / V. Fischer, P. R. West, S. D. Nelson [et al.] // Journal of Biological Chemistry. – 1985. – V. 260, № 21. – P. 11446.

140. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс П. – Пер. с англ. – М.: Химия, 1991. – С. 448.

141. Электрохимические свойства N-ацилзамещенных хинондииминов и монохинониминов / С. А. Петрова, К. С. Бурмистров, М. В. Колодяжный [и др.] // Электрохимия. – 1979. – Т.15, Вып. 11. – С. 1666–1670.

142. Бурмистров К. С. Окислительно-восстановительные потенциалы N-бензолсульфонил-1,4-бензо(нафто)хинондииминов / К. С. Бурмистров, Н. В. Торопин, С. И. Бурмистров // Украинский химический журнал. – 1983. – Т. 49, № 11. – С. 1208–1211.

143. Ullmann F. Uber 1,3-Dibrorn-2-aminoanthrachinon. / F. Ullmann, W. Junghans // Justus Liebig's Annalen der Chemie. – 1913. – Vol. 399, № 3. – P. 330–345.

144. Fries K. Neues uber Dichlor-2,8-naphthochinon-1,4 / K. Fries, P. Ochwat // Berichte. – 1923. – Bd. 56. – № 6. – P. 1291–1304.

145. Heller G. Uber die Einwirkung von Brom auf Phenole / G. Heller // Journal fur praktische Chemie. – 1931. – Vol. 129. – P. 211–257.

146. Adams R. Quinone Imides. XVIII. p-Quinonedipivalimides and their Reactions / R. Adams, J. M. Stewart // Journal of the American Chemical Society. – 1952. – Vol. 74, № 14. – P. 3660–3664.

147. Adams R. Quinone Imides. XXIII. Addition Reactions of p-Quinonedibenzimide and Related Compounds / R. Adams, D. S. Acker // Journal of the American Chemical Society. – 1952. – V. 74. – P. 5872–5876.

148. Polo C. One pot synthesis of 1,2,3-benzodithiazol-6-ones / C. Polo, V. Ramos, T. Torroba // Tetrahedron. – 1998. – N 54. – P. 223–232.

149. Зефиров Ю. В. Ван-дер-Ваальсовы радиусы и их применение в химии / Ю. В. Зефиров, П. М. Зоркий // Успехи химии. – 1989. – Т. 58. – Вып. 5. – С. 713–746.

150. Shishkin O.V. Conformational flexibility of six-membered 1,4-dihydrocycles / O.V. Shishkin // Journal of Molecular Structure. – 1997. –V. 412. – № 1–2, P. 115–120.

151. Шишкин О.В. Конформационная гибкость бензаннелированных производных шестичленных 1,2- и 1,4-дигидроароматических циклов, не

содержащих насыщенных атомов углерода / О. В. Шишкин, А. Ю. Ковалевский // Журнал структурной химии. – 2001. – Т. 42. – № 4. – С.660-665.

152. Активированная стерически гапряженная связь C=N в N-арилсульфонил-*п*-хинонмоно- и дииминах. IV. Прогнозирование и некоторые реакции / А. П. Авдеенко, Ю. В. Менафова, А. Л. Юсина [и др.] // Журнал органической химии. – 1999. – Т. 35, Вып. 6. – С. 902–912.

153. Авдеенко А. П. Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров *пара*-хинонмонооксимов. VI. Закономерности хлорирования и бромирования алкилзамещенных в хиноидном ядре N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. Н. Лудченко // Журнал органической химии. – 2006. – Т. 42. – Вып. 5. – С. 702–707.

154. Авдеенко А. П. Галогенирование N-замещенных *пара*-хинониминов и эфиров *пара*-хинонмонооксимов. IV. Хлорирование и бромирование N-арилсульфонил-2(3)-метил(2-хлор)-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П.Авдеенко, С. А. Коновалова // Журнал органической химии. – 2006. – Т. 42. – Вып. 3. – С. 364–378.

155. Авдеенко А. П. Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. V. Хлорирование и бромирование диалкилзамещенных N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова // Журнал органической химии. – 2006. – Т. 42. – Вып. 5. – С.689–701.

156. Kessler H. Nachweis innermolekularer beweglichkeit durch NMR-spektroskopie. XV. Untersuchunden zur inversion am doppelt gebundenen stickstoffatom am beispiel der tetramethylguanidine / H. Kessler, D. Leibfritz // Tetrahedron. – 1970. – Vol. 26, № 8. – P. 1805–1820.

157. Просяник А.В. Синтез и стереохимия иминов и азиридинов: Дисс. … докт. хим. наук: 02.00.03. – Днепропетровск: ДХТИ, 1987. – 570 с.

158. Rieker A. NMR-Studien an chinonaailen Der einfluss para-standiger substituenten im phenylring auf die thermische isomerisierung / A. Rieker, H. Kessler // Tetrahedron. – 1967. – Vol. 23. – P. 3723–3732.

159. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.

160. Lehn J. M. Nitrogen inversion. Experiment and theory / J. M. Lehn // Topics in Current Chemistry. – 1970. – Vol. 15, № 1. – P. 311–377.

161. Frisch M. J. Gaussian 03, revision C.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel. – Wallingford: Gaussian Inc, CT, 2004.

162. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // Physical review A. – 1988. – Vol. 38, № 6. – P. 3098–3100.

163. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // Journal of Chemical Physics. – 1993. – Vol. 98, №7. – P. 5648–5653.

164. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Physical Review B. – 1988. – Vol. 37, № 2. – P. 785–789.

165. Volko S. H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S. H. Volko, L. Wilk, M. Nusair // Canadian Journal of Physics. – 1980. – Vol. 58, № 8. – P. 1200–1211.

166. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review B. – 1964. – Vol. 136, № 3B. – P. 864–871.

167. Parr R. G. Density functional theory of atoms and molecules / R. G. Parr, W. Yang – New York: Oxford University Press, 1989. – 333 p.

168. 6-31G* basis set for atoms K through Zn / V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner [et al.] // Journal of Chemical Physics. – 1998. – Vol. 109, №4. – P. 1223–1230.

169. 6-31G* basis set for third-row atoms / V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople [et al.] // Journal of Computational Chemistry. – 2001. – Vol. 22, № 9. – P. 976–984.

170. Encyclopedia of computational chemistry / P.-v.-R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark [et al.] – Chichester : John Wiley & Sons, 1998. – 1792 p.

171. NBO 5.0 / E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed [et al.] – Madison : Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, 2001.

172. Introduction of a Hydroxy Group at the Para Position and N-Iodophenylation of N-Arylamides Using Phenyliodine (III) Bis(Trifluoroacetate) / N. Itoh, T. Sakamoto, E. Miyazawa [et al.] / Journal of Organic Chemistry. – 2002. – Vol. 67, № 21. – P. 7424–7428.

173. Mayers T. G. Preferred Orientations in the Binding of 4'-Hydroxyacetanilide (Acetaminophen) to Cytochrome P450 1A1 and 2B1 Isoforms as Determined by 13C- and 15N-NMR Relaxation Studies / T. G. Mayers, K. E. Thumme1, T.F. Kalhorn [et al.] // Journal of Medicinal Chemistry. – 1994. – Vol. 37. – № 6. – P. 860.

174. Sheldrick G. M. SHELXTL PLUS. PC Version. A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data. Rev.5.1. / G. M. Sheldrick. – 1998.

175. Синтезы органических препаратов. Сборник 1 / [под ред. Б. А. Казанского]. – М. : Гос. изд-во иностр. лит-ры, 1949. – 606 с.

176. Авдеенко А.П. Галогенирование 4-ароиламидофенолов, содержащих одну или несколько метоксильных групп в ароильном радикале / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. Н. Лудченко // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – №2. – С. 21–37.

177. Sandstrom I. Dynamic NMR Spectroscopy, Acad. Press: N.Y., London, 1982.

178. Reich H. J. WINDNMR: NMR spectrum Calculations Version. 7.1.10 //. Department of Chemistry University of Wisconsin, Madison. – June 9, 2005.

179. Kleier DA, Binch G. Quantum Chemistry Program Exchange. – 1973. – № 165.

180. Гидрогалогенирование N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоно-иминов / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. Н. Лудченко [и др.] // Журнал органической химии. – 2011. – Т. 47, Вып. 2. – С. 223–237.

181. Гидрогалогенирование алкизамещённых в хиноидном ядре N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов /

А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, В. В. Пироженко [и др.] // Журнал органической химии. – 2011. – Т. 47, Вып. 7. – С. 1020–1028.

182. Галогенирование N-замещенных *пара*-хинонмоноиминов и эфиров *пара*-хинонмонооксимов. XIII. Некоторые особенности бромирования N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. П. Леденёва [и др.] // Журнал органической химии. – 2011. – Т. 47, Вып. 10. – С. 1482–1487.

183. Галогенирование N-замещенных *пара*-хинонмоноиминов и эфиров *пара*-хинонмонооксимов. XIV. Галогенирование N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. П. Леденёва [и др.] // Журнал органической химии. – 2012. – Т. 48, Вып. 7. – С. 933–942.

184. Взаимодействие N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)-метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. П. Леденёва [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 3. – С. 9–19.

185. Галогенирование 2,6(3,5)-диалкил-N-[арилсульфонилимино(фенил)-метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. П. Леденёва [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 4. – С. 9–15.

186. Взаимодействие N-ацетил и N-[арилсульфонилимино(метил)-метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. П. Леденёва [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 6. – С. 22–30.

187. Галогенирование 2,5-диалкил-N-[арилсульфонилимино(метил)-метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. П. Леденёва [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 1. – С. 9–20.

188. Z,E-изомеризация N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов / В. В. Пироженко, А. Б. Роженко, С. А. Коновалова [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 3. – С. 14–19.

П Р И Л О Ж Е Н И Е

Приложение А.1

Температуры плавления, выходы,

растворители для перекристаллизации и данные элементного анализа

аминофенолов (2.2в-е, и) и хининиминов (2.3б-е)

Номер соединения	Т.пл., °С (растворитель для перекристаллизации)	Выход, %	Найдено N, %	Формула	Вычислено N, %
2.2в	175–176 (H_2O)	70	7,79; 8,11	$C_{10}H_{13}NO_2$	7,82
2.2г	174–176 (AcOH)	30	7,62; 7,89	$C_{10}H_{13}NO_2$	7,82
2.2д	177–178 (AcOH)	43	6,70; 6,92	$C_{12}H_{17}NO_2$	6,76
2.2е	180–181 (AcOH)	37	6,70; 6,94	$C_{12}H_{17}NO_2$	6,76
2.2и	163–165 (C_6H_6)	51	5,99; 6,24	$C_{14}H_{21}NO_2$	5,95
2.3б	118–120 (C_6H_6 + C_6H_{14}), 1:3	61	8,17; 8,40	$C_9H_9NO_2$	8,58
2.3в	73–74 (C_6H_{14})	57	7,99; 8,23	$C_{10}H_{11}NO_2$	7,90
2.3г	64–65 (C_6H_6)	65	7,98; 8,22	$C_{10}H_{11}NO_2$	7,90
2.3д	26–27 (C_6H_6 + C_6H_{14}), 1:3	80	6,89; 7,16	$C_{12}H_{15}NO_2$	6,82
2.3е	72–73 (AcOH + H_2O)	95	6,99; 7,36	$C_{12}H_{15}NO_2$	6,82

Приложение А.2

Температуры плавления, выходы и данные элементного анализа аминофенолов (2.5а-м, с, т,) и хинониминов (2.6а-м, с, т)

Номер соединения	Т.пл., °С	Выход, %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
1	2	3	4	5	6	7	8
2.5а	175–176	59	8,49; 8,73	9,89; 10,25	$C_{16}H_{18}N_2O_3S$	8,80	10,07
2.5б	183–184	65	8,07; 8,31	9,22; 9,50	$C_{15}H_{15}ClN_2O_3S$	8,27	9,46
2.5в	178–180	52	8,62; 8,85	10,03; 10,34	$C_{16}H_{18}N_2O_3S$	8,80	10,07
2.5г	152–154	60	8,27; 8,50	9,47; 9,68	$C_{15}H_{15}ClN_2O_3S$	8,27	9,46
2.5д	169–171	69	8,11; 8,39	9,60; 9,83	$C_{17}H_{20}N_2O_3S$	8,43	9,65
2.5е	155-157	58	7,92; 8,25	8,78; 9,06	$C_{16}H_{17}ClN_2O_3S$	7,94	9,09
2.5ж	162-163	45	8,16; 8,44	9,53; 9,76	$C_{17}H_{20}N_2O_3S$	8,43	9,65
2.5з	180-182	64	7,53; 7,80	8,84; 9,09	$C_{16}H_{17}ClN_2O_3S$	7,94	9,09
2.5и	201-202	50	7,69; 8,12	8,51; 8,88	$C_{19}H_{24}N_2O_3S$	7,77	8,90
2.5к	200–202	71	7,33; 7,64	8,42; 8,73	$C_{18}H_{21}ClN_2O_3S$	7,35	8,42
2.5л	185–186	42	7,51; 7,89	8,91; 9,26	$C_{19}H_{24}N_2O_3S$	7,77	8,90
2.5м	171-172	49	6,92; 7,35	8,30; 8,59	$C_{18}H_{21}ClN_2O_3S$	7,35	8,42
2.5с	186–188	52	6,99; 7,23	8,17; 8,45	$C_{21}H_{28}N_2O_3S$	7,21	8,25
2.5т	168–170	75	6,42; 6,77	7,69; 7,90	$C_{20}H_{25}ClN_2O_3S$	6,85	7,84
2.6а	140−142	58	8,57; 8,89	10,08; 10,24	$C_{16}H_{16}N_2O_3S$	8,85	10,14
2.6б	153−154	46	8,07; 8,36	9,31; 9,65	$C_{15}H_{13}ClN_2O_3S$	8,32	9,52
2.6в	151−152	64	8,55; 8,72	10,15; 10,26	$C_{16}H_{16}N_2O_3S$	8,85	10,14
2.6г	152−153	46	7,99; 8,30	9,48; 9,77	$C_{15}H_{13}ClN_2O_3S$	8,32	9,52
2.6д	171–173	70	8,13; 8,42	9,46; 9,74	$C_{17}H_{18}N_2O_3S$	8,48	9,71
2.6е	146−147	61	7,73; 7,90	8,95; 9,24	$C_{16}H_{15}ClN_2O_3S$	7,99	9,14

Окончание приложения А.2

1	2	3	4	5	6	7	8
2.6ж	195–197	66	8,41; 8,62	9,53; 9,71	$C_{17}H_{18}N_2O_3S$	8,48	9,71
2.6з	170–172	61	7,96; 8,14	9,03; 9,30	$C_{16}H_{15}ClN_2O_3S$	7,99	9,14
2.6и	140–141	78	7,55; 7,82	8,97; 9,16	$C_{19}H_{22}N_2O_3S$	7,82	8,95
2.6к	157–158	65	7,39; 7,54	8,36; 8,52	$C_{18}H_{19}ClN_2O_3S$	7,39	8,46
2.6л	164–165	98	7,61; 7,83	8,90; 9,15	$C_{19}H_{22}N_2O_3S$	7,82	8,95
2.6м	171–172	83	7,29; 7,46	8,33; 8,52	$C_{18}H_{19}ClN_2O_3S$	7,39	8,46
2.6с	124–126	70	6,89; 7,11	8,23; 8,45	$C_{21}H_{28}N_2O_3S$	7,21	8,25
2.6т	137–138	81	6,85; 7,09	7,61; 7,88	$C_{20}H_{25}ClN_2O_3S$	6,85	7,84

Приложение А.3

Температуры плавления, выходы и данные элементного анализа исходных аминофенолов (2.8а-м, о, п, у–х) и хинониминов (2.9в, г, е, ж, и, у–х)

Номер соединения	Т.пл., °С	Выход, %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
1	2	3	4	5	6	7	8
2.8а	174–175	69	7,30; 7,45	8,40; 8,58	$C_{21}H_{20}N_2O_3S$	7,36	8,43
2.8б	175–176	62	7,03; 7,24	8,11; 8,38	$C_{22}H_{22}N_2O_3S$	7,10	8,13
2.8в	196–197	54	6,78; 6,91	7,61; 7,83	$C_{20}H_{25}ClN_2O_3S$	6,75	7,73
2.8г	181–182	94	6,80; 6,95	7,51; 7,78	$C_{23}H_{24}N_2O_3S$	6,86	7,85
2.8д	166–167	96	6,34; 6,49	7,60; 7,82	$C_{24}H_{26}N_2O_3S$	6,63	7,59
2.8е	163–164	71	6,30; 6,45	7,40; 7,58	$C_{23}H_{23}ClN_2O_3S$	6,32	7,24
2.8ж	180–181	65	6,90; 7,25	7,56; 7,81	$C_{23}H_{24}N_2O_3S$	6,86	7,85
2.8з	177–178	62	6,49; 6,62	7,36; 7,58	$C_{24}H_{26}N_2O_3S$	6,63	7,55
2.8и	196–197	63	6,18; 6,35	7,32; 7,48	$C_{23}H_{23}ClN_2O_3S$	6,32	7,24
2.8к	186-188	86	7,20; 7,28	7,96; 8,21	$C_{22}H_{22}N_2O_3S$	7,10	8,13
2.8л	185–186	85	6,57; 6,74	7,82; 8,03	$C_{21}H_{19}ClN_2O_3S$	6,75	7,73
2.8м	257–258	82	7,19; 7,33	8,06; 8,29	$C_{22}H_{22}N_2O_3S$	7,10	8,13
2.8о	169–170	88	6,29; 6,47	6,96; 7,28	$C_{26}H_{30}N_2O_3S$	6,22	7,12
2.8п	228–230	58	5,69; 5,83	6,51; 6,77	$C_{28}H_{34}N_2O_3S$	5,85	6,70
2.8у	164–166	93	5,82; 6,09	6,74; 6,93	$C_{25}H_{27}ClN_2O_3S$	5,95	6,81
2.8ф	138–140	88	6,31; 6,55	7,30; 7,48	$C_{25}H_{28}N_2O_3S$	6,42	7,34
2.8х	215–217	52	5,23; 5,49	6,30; 6,43	$C_{27}H_{31}ClN_2O_3S$	5,61	6,43
2.9в	112–113	89	6,53; 6,76	7,59; 7,78	$C_{21}H_{17}ClN_2O_3S$	6,78	7,77
2.9г	125–126	81	7,00; 7,16	7,59; 7,78	$C_{23}H_{22}N_2O_3S$	6,89	7,89
2.9е	123–124	88	5,87; 6,03	6,75; 6,94	$C_{25}H_{26}ClN_2O_3S$	5,96	6,82

Окончание приложения А.3

1	2	3	4	5	6	7	8
2.9ж	121–122	79	6,87; 7,03	7,75; 7,96	$C_{23}H_{22}N_2O_3S$	6,89	7,89
2.9и	140–141	91	6,18; 6,32	7,25; 7,36	$C_{23}H_{21}ClN_2O_3S$	6,35	7,27
2.9у	117–118	76	5,57; 5,80	6,31; 6,69	$C_{27}H_{30}ClN_2O_3S$	5,62	6,44
2.9ф	87–88	49	6,31; 6,54	7,32; 7,40	$C_{25}H_{26}N_2O_3S$	6,45	7,38
2.9х	177–178	69	5,28; 5,41	6,03; 6,24	$C_{29}H_{34}ClN_2O_3S$	5,32	6,09

Приложение А.4

Температуры плавления, выходы и данные элементного анализа соединений (3.1б–д, 3.2, 3.4а, в, г, ж, з)

Номер соединения	Т.пл., °С	Выход %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
3.1б	234-235	95	5,74; 5,97	13,36; 13,50	$C_{11}H_{11}NO_3S$	5,90	13,51
3.1в	178-180	98	5,07; 5,28	11,86; 12,09	$C_{13}H_{15}NO_3S$	5,28	12,09
3.1г	187-188	65	5,16; 5,40	12,01; 12,33	$C_{13}H_{15}NO_3S$	5,28	12,09
3.1д	218-220	67	5,73; 5,91	13,44; 13,72	$C_{11}H_{11}NO_3S$	5,90	13,51
3.2	315-316	30	12,61; 12,83	14,43; 14,65	$C_{10}H_{10}N_2O_2S$	12,60	14,43
3.4а	118,5-120	100	6,99; 7,23	16,05; 16,34	$C_{16}H_{13}ClN_2O_4S_2$	7,06	16,16
3.4в	253,5-255	93	7,15; 7,40	16,28; 16,53	$C_{18}H_{18}N_2O_4S_2$	7,17	16,42
3.4г	187-189	92	6,68; 6,92	15,43; 15,69	$C_{17}H_{15}ClN_2O_4S_2$	6,82	15,61
3.4ж	223-224	85	6,60; 6,84	15,32; 15,55	$C_{20}H_{22}N_2O_4S_2$	6,69	15,32
3.4з	219-220	95	6,27; 6,53	14,38 14,67	$C_{19}H_{19}ClN_2O_4S_2$	6,38	14,61

Приложение А.5

Температуры плавления, выходы и данные элементного анализа соединений (3.11а–г, 3.12а–л, 3.21а, б, 3.22а, б)

Номер соединения	Т.пл., °С	Выход %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
3.11а	180–181	55	4,06; 4,29	9,53; 9,81	$C_{17}H_{19}NO_4S$	4,20	9,62
3.11б	191−192	68	4,15; 4,33	9,05; 9,39	$C_{17}H_{19}NO_5S$	4,01	9,18
3.11в	210−211	74	4,00; 4,17	8,68; 8,83	$C_{19}H_{23}NO_4S$	3,88	8,87
3.11г	172−173	30	3,59; 3,89	8,53; 8,64	$C_{19}H_{23}NO_5S$	3,71	8,50
3.12а	216−217	67	5,80; 6,02	13,47; 13,60	$C_{23}H_{24}N_2O_5S_2$	5,93	13,57
3.12б	150−152	75	5,51; 5,84	13,00; 13,21	$C_{23}H_{24}N_2O_6S_2$	5,73	13,13
3.12в	208−210	69	5,47; 5,69	13,16; 13,34	$C_{22}H_{21}ClN_2O_5S_2$	5,68	13,01
3.12г	211−212	68	5,72; 5,94	13,15; 13,32	$C_{24}H_{26}N_2O_5S_2$	5,76	13,18
3.12д	139−140	65	5,50; 5,64	12,70; 12,84	$C_{24}H_{26}N_2O_6S_2$	5,57	12,76
3.12е	209−210	63	5,61; 5,69	12,44; 12,69	$C_{23}H_{23}ClN_2O_5S_2$	5,53	12,65
3.12ж	127−129	42	5,31; 3,47	12,05; 12,38	$C_{23}H_{23}ClN_2O_6S_2$	5,36	12,26
3.12з	244−245	41	5,70; 5,92	12,94; 13,15	$C_{24}H_{26}N_2O_5S_2$	5,76	13,18
3.12и	234−235	48	5,21; 5,41	12,46; 12,68	$C_{24}H_{26}N_2O_6S_2$	5,57	12,76
3.12к	227−229	44	6,93; 7,18	12,54; 12,70	$C_{23}H_{23}ClN_2O_5S_2$	6,99	12,65
3.12л	226−227	49	5,09; 5,32	11,92; 12,39	$C_{23}H_{23}ClN_2O_6S_2$	5,36	12,26
3.21а	159−160	71	–	10,52; 10,88	$C_{15}H_{16}O_4S$	–	10,97
3.21б	82–83	75	–	9,73; 10,18	$C_{14}H_{13}ClO_4S$	–	10,25
3.22а	113–114	60	–	8,81; 9,17	$C_{19}H_{24}O_4S$	–	9,20
3.22б	119–120	50	–	8,34; 8,72	$C_{18}H_{21}ClO_4S$	–	8,69

Приложение А.6

Температуры плавления, выходы и данные элементного анализа соединений (3.25а–в, 3.26а–в, 3.27, 3.33, 3.36а–в–3.39а–в)

Номер соединения	Т.пл., °С	Выход %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			N	Cl и/или Br		N	Cl и/или Br
3.25а	140–141	47	7,69; 7,92	19,11; 19,45	$C_8H_8ClNO_2$	7,55	19,10
3.25б	190−191	59	4,95; 5,18	25,17; 25,39	$C_{13}H_9Cl_2NO_2$	4,96	25,13
3.25в	244−246	42	9,62; 9,85	12,16; 12,57	$C_{13}H_9ClN_2O_4$	9,57	12,11
3.26а	123–124	35	7,54; 7,90	18,99; 19,16	$C_8H_8ClNO_2$	7,55	19,10
3.26б	178–180	52	4,53; 4,77	25,01; 25,36	$C_{13}H_9Cl_2NO_2$	4,96	25,13
3.26в	224−226	44	9,34; 9,50	12,17; 12,48	$C_{13}H_9ClN_2O_4$	9,57	12,11
3.27	98–100	69	7,09; 7,34	17,35; 17,66	$C_9H_{10}ClNO_2$	7,02	17,76
3.33	243–245	31	4,37; 4,60	49,32; 49,56	$C_9H_9Br_2NO_2$	4,34	49,48
3.36а	213–215	70	6,58; 6,74	16,66; 16,98	$C_{10}H_{12}ClNO_2$	6,56	16,59
3.36б	195–196	75	5,66; 5,83	14,58; 14,72	$C_{12}H_{16}ClNO_2$	5,79	14,67
3.36в	195–197	91	5,28; 5,53	14,66; 14,80	$C_{12}H_{16}ClNO_2$	5,79	14,67
3.37а	230–232	84	5,39; 5,60	40,31; 40,55	$C_{10}H_{12}BrNO_2$	5,43	30,96
3.37б	182–183	69	4,70; 4,93	27,60; 27,91	$C_{12}H_{16}BrNO_2$	4,89	27,92
3.37в	168–169	56	4,66; 4,90	27,81; 27,99	$C_{12}H_{16}BrNO_2$	4,89	27,92
3.38а	122–124	63	6,40; 6,91	16,29; 16,49	$C_{10}H_{10}ClNO_2$	6,62	16,75
3.38б	48–50	89	5,73; 5,92	14,80; 15,21	$C_{12}H_{14}ClNO_2$	5,84	14,79
3.38в	80–82	77	5,79; 5,98	14,57; 15,85	$C_{12}H_{14}ClNO_2$	5,84	14,79
3.39а	127–128	92	5,20; 5,45	31,19; 31,48	$C_{10}H_{10}BrNO_2$	5,47	31,20
3.39б	73–74	77	5,17; 5,39	28,21; 28,46	$C_{12}H_{14}BrNO_2$	4,93	28,12
3.39в	81–83	78	4,90; 5,16	28,07; 28,19	$C_{12}H_{14}BrNO_2$	4,93	28,12

Приложение А.7

Температуры плавления, выходы и данные элементного анализа соединений (3.40а–е–3.43а–е)

Номер соединения	Т.пл., °С	Выход %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			N	Cl и/или Br		N	Cl и/или Br
1	2	3	4	5	6	7	8
3.40а	235-237	60	7,58; 7,79	9,43; 9,61	$C_{17}H_{19}ClN_2O_3S$	7,64	9,66
3.40б	231-233	61	7,25; 7,40	18,05; 18,26	$C_{16}H_{16}Cl_2N_2O_3S$	7,23	18,31
3.40в	220-222	87	7,06; 7,33	8,90; 9,12	$C_{19}H_{23}ClN_2O_3S$	7,09	8,98
3.40г	212-213	71	6,66; 6,82	17,15; 17,38	$C_{18}H_{20}Cl_2N_2O_3S$	6,74	17,07
3.40д	205-207	97	6,84; 7,05	8,97; 9,21	$C_{19}H_{23}ClN_2O_3S$	7,09	8,98
3.40е	203-205	98	6,70; 6,95	16,98; 17,14	$C_{18}H_{20}Cl_2N_2O_3S$	6,74	17,07
3.41а	220-221	56	6,81; 7,02	19,34; 19,56	$C_{17}H_{19}BrN_2O_3S$	6,81	19,43
3.41б	228-230	55	6,25; 6,49	18,42; 18,63	$C_{16}H_{16}BrClN_2O_3S$	6,49	18,51
3.41в	185-187	89	6,23; 6,47	18,00; 18,19	$C_{19}H_{23}BrN_2O_3S$	6,38	18,19
3.41г	183–184	76	6,14; 6,38	17,29; 17,50	$C_{18}H_{20}BrClN_2O_3S$	6,09	17,38
3.41д	176-177	82	6,35; 6,59	18,22; 18,43	$C_{19}H_{23}BrN_2O_3S$	6,38	18,19
3.41е	186-188	50	6,05; 6,28	17,12; 17,39	$C_{18}H_{20}BrClN_2O_3S$	6,09	17,38
3.42а	225-227	79	7,53; 7,74	9,61; 9,88	$C_{17}H_{17}ClN_2O_3S$	7,68	9,72
3.42б	215-217	95	6,92; 7,11	18,45; 18,63	$C_{16}H_{14}Cl_2N_2O_3S$	7,27	18,40
3.42в	170-172	66	7,14; 7,35	8,87; 9,06	$C_{19}H_{21}ClN_2O_3S$	7,13	9,02
3.42г	164-165	79	6,58; 6,77	17,05; 17,29	$C_{18}H_{18}Cl_2N_2O_3S$	6,78	17,16
3.42д	187-189	98	7,12; 7,35	8,88; 9,06	$C_{19}H_{21}ClN_2O_3S$	7,13	9,02
3.42е	186-188	69	6,73; 6,95	17,02; 17,16	$C_{18}H_{18}Cl_2N_2O_3S$	6,78	17,16
3.43а	220-221	78	6,83; 7,02	19,46; 19,70	$C_{17}H_{17}BrN_2O_3S$	6,84	19,52
3.43б	180-182	88	6,39; 6,57	18,25; 18,44	$C_{16}H_{14}BrClN_2O_3S$	6,52	18,59

Окончание приложения А.7

1	2	3	4	5	6	7	8
3.43в	161-162	54	6,44; 6,71	18,23; 18,50	$C_{19}H_{21}BrN_2O_3S$	6,41	18,27
3.43г	190-192	67	6,10; 6,38	17,42; 17,69	$C_{18}H_{18}BrClN_2O_3S$	6,12	17,46
3.43д	156-157	85	6,38; 6,59	18,25; 18,44	$C_{19}H_{21}BrN_2O_3S$	6,41	18,27
3.43е	162-164	75	6,08; 6,29	17,30; 17,46	$C_{18}H_{18}BrClN_2O_3S$	6,12	17,46

Приложение А.8

Температуры плавления, выходы и данные элементного анализа соединений (3.44а–и–3.47а–и, 3.48а, б–3.59а, б)

Номер соединения	Т.пл., °С	Выход %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			N	Cl и/или Br		N	Cl и/или Br
1	2	3	4	5	6	7	8
3.44а	210–211	85	6,53; 6,70	8,49; 8,66	$C_{21}H_{19}ClN_2O_3S$	6,75	8,54
3.44б	213–215	77	6,60; 6,77	8,11; 8,27	$C_{22}H_{21}ClN_2O_3S$	6,63	8,27
3.44в	232–233	60	6,13; 6,24	15,67; 15,82	$C_{21}H_{18}Cl_2N_2O_3S$	6,23	15,78
3.44г	183–184	98	6,30; 6,54	8,11; 8,26	$C_{23}H_{23}ClN_2O_3S$	6,32	8,00
3.44д	172–174	96	6,20; 6,47	7,55; 7,69	$C_{24}H_{25}ClN_2O_3S$	6,13	7,76
3.44е	176–178	89	5,88; 6,12	14,70; 14,93	$C_{23}H_{22}Cl_2N_2O_3S$	5,87	14,85
3.44ж	168–170	88	6,13; 6,35	7,88; 8,06	$C_{23}H_{23}ClN_2O_3S$	6,32	8,00
3.44з	176–177	74	6,00; 6,27	7,48; 7,66	$C_{24}H_{25}ClN_2O_3S$	6,13	7,76
3.44и	167–169	62	6,02; 6,33	14,84; 15,06	$C_{23}H_{22}Cl_2N_2O_3S$	5,87	14,85
3.45а	210–212	63	6,25; 6,41	17,40; 17,63	$C_{21}H_{19}BrN_2O_3S$	6,10	17,39
3.45б	190–191	79	5,32; 5,49	16,53; 16,77	$C_{22}H_{21}BrN_2O_3S$	5,92	16,88
3.45в	270–272	58	5,44; 5,62	15,79; 16,03	$C_{21}H_{18}BrClN_2O_3$	5,67	16,18
3.45г	152–154	93	5,42; 5,63	16,07; 16,29	$C_{23}H_{23}BrN_2O_3S$	5,75	16,39
3.45д	156–158	84	5,67; 5,90	15,61; 15,84	$C_{24}H_{25}BrN_2O_3S$	5,59	15,94
3.45е	155–156	86	5,42; 5,67	15,09; 15,31	$C_{23}H_{22}BrClN_2O_3$	5,37	15,31
3.45ж	153–154	73	5,37; 5,49	16,44; 16,62	$C_{23}H_{23}BrN_2O_3S$	5,75	16,39
3.45з	147–149	70	5,41; 5,69	15,70; 15,83	$C_{24}H_{25}BrN_2O_3S$	5,59	15,94
3.45и	149–150	72	5,19; 5,38	15,42; 15,66	$C_{23}H_{22}BrClN_2O_3$	5,37	15,31
3.46а	173–174	96	6,43; 6,77	8,40; 8,56	$C_{21}H_{17}ClN_2O_3S$	6,78	8,59
3.46б	158–160	85	6,33; 6,57	8,09; 8,26	$C_{22}H_{19}ClN_2O_3S$	6,56	8,30

Продолжение приложения А.8

1	2	3	4	5	6	7	8
3.46в	168–170	94	6,30; 6,47	15,69; 15,82	$C_{21}H_{16}Cl_2N_2O_3S$	6,26	15,85
3.46г	168–170	78	6,01; 6,35	7,69; 7,84	$C_{23}H_{21}ClN_2O_3S$	6,35	8,04
3.46д	146–148	41	5,62; 5,84	7,53; 7,89	$C_{24}H_{23}ClN_2O_3S$	6,16	7,79
3.46е	141–143	53	5,36; 5,74	14,80; 15,22	$C_{23}H_{20}Cl_2N_2O_3S$	5,89	14,92
3.46ж	128–130	78	6,25; 6,49	7,79; 8,14	$C_{23}H_{21}ClN_2O_3S$	6,35	8,04
3.46з	153–154	75	6,05; 6,49	7,51; 7,83	$C_{24}H_{23}ClN_2O_3S$	6,16	7,79
3.46и	159–161	72	5,62; 5,81	14,50; 14,73	$C_{24}H_{20}Cl_2N_2O_3S$	5,89	14,92
3.47а	210,5–212	87	5,33; 5,68	17,42; 17,69	$C_{21}H_{17}BrN_2O_3S$	6,13	17,47
3.47б	190–191,5	79	5,69; 5,94	16,82; 17,04	$C_{22}H_{19}BrN_2O_3S$	5,94	16,95
3.47в	225–227	99	5,68; 5,92	16,09; 16,34	$C_{21}H_{16}BrClN_2O_3$	5,70	16,25
3.47г	157–159	85	5,44; 5,79	16,58; 16,82	$C_{23}H_{21}BrN_2O_3S$	5,77	16,46
3.47д	136–138	91	5,73; 5,88	16,12; 16,49	$C_{24}H_{23}BrN_2O_3S$	5,61	16,00
3.47е	157–158	95	5,27; 5,63	15,26; 15,49	$C_{23}H_{20}BrClN_2O_3$	5,39	15,37
3.47ж	134–136	75	5,29; 5,50	16,08; 16,34	$C_{23}H_{21}BrN_2O_3S$	5,77	16,46
3.47з	93–94	88	5,39; 5,62	15,87; 16,04	$C_{24}H_{23}BrN_2O_3S$	5,61	16,00
3.47и	132–133	79	5,37; 5,64	14,92; 15,20	$C_{23}H_{20}BrClN_2O_3$	5,39	15,37
3.48а	260–262	59	6,72; 6,95	8,01; 8,34	$C_{22}H_{21}ClN_2O_3S$	6,53	8,27
3.48б	222–224	77	6,09; 6,37	15,28; 15,43	$C_{21}H_{18}Cl_2N_2O_3S$	6,23	15,78
3.49а	194–196	56	6,04; 6,37	8,32; 8,51	$C_{22}H_{19}ClN_2O_3S$	6,56	8,30
3.49б	193–195	78	6,29; 6,48	15,60; 15,73	$C_{21}H_{16}Cl_2N_2O_3S$	6,26	15,85
3.50а	230–232	77	6,08; 6,34	15,01; 15,22	$C_{22}H_{20}Cl_2N_2O_3S$	6,05	15,30
3.50б	268–269	68	5,49; 5,67	21,68; 21,83	$C_{21}H_{17}Cl_3N_2O_3S$	5,79	21,98
3.51а	172–173	70	6,18; 6,47	15,09; 15,32	$C_{22}H_{18}Cl_2N_2O_3S$	6,07	15,37
3.51б	175–176	74	5,78; 5,91	22,10; 22,34	$C_{21}H_{15}Cl_3N_2O_3S$	5,81	22,08
3.52а	280–281	66	6,39; 6,52	8,31; 8,54	$C_{22}H_{21}ClN_2O_3S$	6,53	8,27
3.52б	276–277	76	5,98; 6,19	15,62; 15,79	$C_{21}H_{18}Cl_2N_2O_3S$	6,23	15,78
3.53а	261–262	73	5,89; 6,14	16,42; 16,70	$C_{22}H_{21}BrN_2O_3S$	5,92	16,88

Окончание приложения А.8

1	2	3	4	5	6	7	8
3.53б	250–251	74	5,75; 5,94	16,03; 16,29	$C_{21}H_{18}BrClN_2O_3$	5,67	16,18
3.54а	159–160	88	6,58; 6,71	8,09; 8,34	$C_{22}H_{19}ClN_2O_3S$	6,56	8,30
3.54б	170–171	78	6,07; 6,19	15,69; 15,84	$C_{21}H_{16}Cl_2N_2O_3S$	6,26	15,85
3.55а	188–189	83	5,83; 6,02	16,89; 17,14	$C_{22}H_{19}BrN_2O_3S$	5,94	16,95
3.55б	208–209	93	5,71; 5,89	15,90; 16,24	$C_{21}H_{16}BrClN_2O_3$	5,70	16,25
3.56а	293–294	71	6,30; 6,47	15,02; 15,27	$C_{22}H_{20}Cl_2N_2O_3S$	6,05	15,30
3.56б	305–307	78	5,37; 5,69	21,62; 21,80	$C_{21}H_{17}Cl_3N_2O_3S$	5,79	21,98
3.57а	273–274	91	5,16; 5,33	28,73; 28,94	$C_{22}H_{20}Br_2N_2O_3S$	5,07	28,94
3.57б	290–291	95	4,53; 4,79	27,60; 27,82	$C_{21}H_{17}Br_2ClN_2O_3$	4,89	27,90
3.58а	216–218	53	6,18; 6,47	15,09; 15,32	$C_{22}H_{18}Cl_2N_2O_3S$	6,07	15,37
3.58б	218–220	81	5,64; 5,83	21,87; 22,09	$C_{21}H_{15}Cl_3N_2O_3S$	5,81	22,08
3.59а	234–236	79	5,17; 5,48	29,09; 29,34	$C_{22}H_{18}Br_2N_2O_3S$	5,09	29,04
3.59б	238–240	84	4,75; 4,93	28,17; 28,39	$C_{21}H_{15}Br_2ClN_2O_3$	4,91	28,00

Приложение А.9

Температуры плавления, выходы и данные элементного анализа хининиминов (3.66, 3.67, 3.70, 3.71, 3.80, 3.81), аминофенолов (3.60, 3.64, 3.65, 3.68, 3.69, 3.72, 3.76, 3.77, 3.78, 3.79) и циклогексеновых структур (3.63, 3.75)

Номер соединения	Т.пл., °С	Выход %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			N	Cl и/или Br		N	Cl и/или Br
3.60	198–200	32	5,73; 5,93	30,18; 30,44	$C_9H_9Cl_2NO_2$	5,98	30,29
3.63	145–147	57	2,89; 3,15	66,24; 66,49	$C_9H_7Br_4NO_2$	2,91	66,48
3.64	203–205	79	5,93; 6,20	30,00; 30,29	$C_9H_9Cl_2NO_2$	5,98	30,29
3.65	243–245	31	4,11; 4,39	49,02; 49,27	$C_9H_9Br_2NO_2$	4,34	49,48
3.66	151–153	58	5,83; 6,07	30,28; 30,51	$C_9H_7Cl_2NO_2$	6,04	30,55
3.67	173–175	48	4,24; 4,50	49,63; 49,87	$C_9H_7Br_2NO_2$	4,36	49,79
3.68	214–216	88	6,51; 6,73	16,08; 16,32	$C_{10}H_{12}ClNO_2$	6,56	16,59
3.69	230–232	86	5,43; 5,61	30,79; 30,99	$C_{10}H_{12}BrNO_2$	5,43	30,96
3.70	120–121	63	6,25; 6,48	16,66; 16,81	$C_{10}H_{10}ClNO_2$	6,62	16,75
3.71	127–128	92	5,33; 5,60	31,20; 31,47	$C_{10}H_{10}BrNO_2$	5,47	31,20
3.72	193–195	26	5,69; 5,84	14,32; 14,57	$C_{12}H_{16}ClNO_2$	5,79	14,67
3.75	118–120	20	4,66; 4,90	37,62; 37,81	$C_{10}H_{10}Cl_3NO_2$	4,96	37,64
3.76	164–165	86	5,38; 5,60	30,91; 31,17	$C_{10}H_{12}BrNO_2$	5,43	30,96
3.77	242–244	96	4,08; 4,32	47,25; 47,42	$C_{10}H_{11}Br_2NO_2$	4,16	47,42
3.78	234–235	74	5,64; 5,80	28,13; 28,40	$C_{10}H_{11}Cl_2NO_2$	5,65	28,58
3.79	245–247	95	4,18; 4,39	47,36; 47,52	$C_{10}H_{11}Br_2NO_2$	4,16	47,42
3.80	113–115	45	5,60; 5,81	28,71; 28,93	$C_{10}H_9Cl_2NO_2$	5,69	28,81
3.81	114–116	53	4,00; 4,18	47,59; 47,82	$C_{10}H_9Br_2NO_2$	4,18	47,71

Приложение А.10

Температуры плавления, выходы и данные элементного анализа 6-гидрокси-2-метил(арил)-1,3-бензоксазолов (3.89а, б, 3.90а, б, е, 3.91а, б, 3.92б, в, е, 3.94а–д, ж, 3.95а–д, ж, 3.97а, б)

Номер соединения	Т.пл., °С	Выход, %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			N	Cl и/или Br		N	Cl и/или Br
1	2	3	4	5	6	7	8
3.89а	150–151	84	4,37; 4,60	23,86; 24,15	$C_{14}H_9Cl_2NO_2$	4,76	24,11
3.89б	179–180	76	4,61; 4,88	23,07; 23,35	$C_{15}H_{11}Cl_2NO_2$	4,55	23,01
3.90а	181–182	71	3,00; 3,26	41,57; 41,82	$C_{14}H_9Br_2NO_2$	3,36	41,72
3.90б	158–160	77	3,51; 3,82	40,07; 40,26	$C_{15}H_{11}Br_2NO_2$	3,53	40,25
3.90е	189–190	81	2,79; 3,06	50,28; 50,43	$C_{15}H_{10}Br_3NO_3$	2,94	50,36
3.91а	152–153	68	7,84; 8,23	9,77; 10,15	$C_{14}H_9Cl_2NO_2$	4,76	24,11
3.91б	169–170	76	4,61; 4,83	22,77; 22,95	$C_{15}H_{11}Cl_2NO_2$	4,55	23,01
3.92б	127–128	83	3,28; 3,56	40,25; 40,51	$C_{15}H_{11}Br_2NO_2$	3,53	40,25
3.92в	210–212	84	3,08; 3,25	38,17; 38,42	$C_{14}H_8Br_2ClNO_2$	3,36	38,28
3.92е	180–182	78	2,93; 3,17	50,41; 50,62	$C_{15}H_{10}Br_3NO_3$	2,94	50,36
3.94а	209–210	81	4,80; 5,06	11,77; 11,93	$C_{17}H_{16}ClNO_2$	4,64	11,75
3.94б	192–193	69	4,50; 4,79	11,05; 11,23	$C_{18}H_{18}ClNO_2$	4,44	11,23
3.94в	162–164	90	4,50; 4,79	11,05; 11,23	$C_{17}H_{15}Cl_2NO_2$	4,17	21,09
3.94г	229–230	73	7,92; 8,15	10,06; 10,34	$C_{17}H_{15}ClN_2O_4$	8,08	10,22
3.94д	229–230	73	8,24; 8,57	10,26; 10,53	$C_{17}H_{15}ClN_2O_4$	8,08	10,22
3.94ж	175–177	60	5,84; 6,03	14,65; 14,88	$C_{12}H_{14}ClNO_2$	5,84	14,79
3.95а	156–157	74	4,15; 4,26	22,89; 23,17	$C_{17}H_{16}BrNO_2$	4,05	23,08
3.95б	163–165	72	3,56; 3,74	22,19; 22,38	$C_{18}H_{18}BrNO_2$	3,89	22,18
3.95в	168–169	81	3,55; 3,79	20,67; 20,81	$C_{17}H_{15}BrClNO_2$	3,68	20,99

Окончание приложения А.10

1	2	3	4	5	6	7	8
3.95г	230–231	85	6,97; 7,33	20,34; 20,51	$C_{17}H_{15}BrN_2O_4$	7,16	20,42
3.95д	192–194	77	6,88; 7,14	20,15; 20,39	$C_{17}H_{15}BrN_2O_4$	7,16	20,42
3.95ж	138–140	59	5,03; 5,26	28,19; 28,47	$C_{12}H_{14}BrNO_2$	4,93	28,12
3.97а	189–190	68	4,06; 4,58	21,19; 21,37	$C_{17}H_{15}ClNO_2$	4,17	21,09
3.97б	173–174	63	4,16; 4,39	20,37; 20,55	$C_{18}H_{17}Cl_2NO_2$	4,00	20,24

Приложение А.11

Температуры плавления, выходы и данные элементного анализа хинониминов (3.99б, 3.100а, 3.102–3.105, 3.112б, 3.122а–в, 3.124а–в, 3.129а, б, 3.130а–в, 3.131б, в, 3.132а, б, 3.135а, б, 3.137а, б) аминофенолов (3.120, 3.126а, б, 3.127а, б, 3.128б, 3.134а, б, 3.136а, б) и циклогексеновых структур (3.98а, б, 3.101, 3.121а, 3.133, 3.138–3.141)

Номер соединения	Т.пл., °С	Найдено, %				Формула	Вычислено, %		
		Выход, %	Cl и/или Br	N	S		Cl и/или Br	N	S
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3.98а	130-132	77	43,18; 43,39	4,57; 4,80	5,59; 5,76	$C_{17}H_{13}Cl_7N_2O_3S$	43,27	4,88	5,59
3.98б	121-123	65	47,66; 47,81	4,53; 4,72	5,18; 5,39	$C_{16}H_{10}Cl_8N_2O_3S$	47,75	4,72	5,40
3.99б	130-131	73	38,92; 39,17	4,55; 4,72	5,19; 5,36	$C_{18}H_{16}Br_3ClN_2O_3S$	38,94	4,55	5,21
3.100а	157-159	63	47,40; 47,63	4,12; 4,39	4,70; 4,95	$C_{19}H_{18}Br_4N_2O_3S$	47,42	4,16	4,76
3.101	132-133	76	41,08; 41,29	4,53; 4,71	5,28; 5,50	$C_{19}H_{17}Cl_7N_2O_3S$	41,25	4,66	5,33
3.102	176-177	58	34,59; 34,78	5,92; 6,14	6,90; 7,22	$C_{12}H_{13}Br_2ClN_2O_3S$	34,70	6,08	6,96
3.103	173-174	31	44,39; 44,67	5,18; 5,39	5,97; 6,21	$C_{12}H_{12}Br_3ClN_2O_3S$	44,44	5,19	5,94
3.104	127-129	80	34,19; 34,46	5,39; 5,68	6,01; 6,22	$C_{18}H_{15}Cl_5N_2O_3S$	34,31	5,42	6,21
3.105	165-167	76	45,87; 46,09	4,11; 4,32	4,60; 4,88	$C_{18}H_{15}Br_4ClN_2O_3S$	46,02	4,03	4,62
3.112б	146-147	30	51,40; 51,63	3,44; 3,60	4,17; 4,39	$C_{18}H_{14}Br_5ClN_2O_3S$	51,66	3,62	4,15
3.120	215-217	70	47,19; 47,36	4,12; 4,38	4,70; 4,95	$C_{19}H_{20}Br_4N_2O_3S$	47,28	4,14	4,74
3.121а	134–135	75	14,61; 14,89	5,70; 5,93	6,70; 7,01	$C_{23}H_{22}Cl_2N_2O_3S$	14,85	5,87	6,72

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3.122а	126–128	85	15,47; 15,62	6,04; 6,38	7,19; 7,32	$C_{21}H_{16}Cl_2N_2O_3S$	15,85	6,26	7,17
3.122б	147–149	60	15,06; 15,32	6,14; 6,37	6,88; 6,98	$C_{22}H_{18}Cl_2N_2O_3S$	15,37	6,07	6,95
3.122в	135–136	84	21,88; 22,07	5,62; 5,73	6,29; 6,41	$C_{21}H_{15}Cl_3N_2O_3S$	22,08	5,81	6,66
3.124а	137–139	54	14,38; 14,50	5,27; 5,39	6,81; 6,92	$C_{23}H_{20}Cl_2N_2O_3S$	14,92	5,89	6,75
3.124б	170–172	71	14,05; 14,27	5,63; 5,82	6,19; 6,33	$C_{24}H_{22}Cl_2N_2O_3S$	14,49	5,72	6,55
3.124в	160–161	86	20,49; 20,61	5,37; 5,68	6,02; 6,31	$C_{23}H_{19}Cl_3N_2O_3S$	20,86	5,49	6,29
3.126а	256–258	76	29,43; 29,66	4,87; 5,12	5,63; 5,80	$C_{21}H_{18}Br_2N_2O_3S$	29,69	5,20	5,96
3.126б	267–268	59	28,91; 29,24	5,16; 5,39	5,40; 5,67	$C_{22}H_{20}Br_2N_2O_3S$	28,94	5,07	5,81
3.127а	206–208	84	28,01; 28,27	4,93; 5,33	5,48; 5,72	$C_{23}H_{22}Br_2N_2O_3S$	28,22	4,95	5,66
3.127б	246–247	79	27,55; 27,69	4,40; 4,67	5,13; 5,55	$C_{24}H_{24}Br_2N_2O_3S$	27,54	4,83	5,53
3.128б	260–262	80	27,48; 27,66	4,73; 4,95	5,66; 5,91	$C_{24}H_{24}Br_2N_2O_3S$	27,54	4,83	5,53
3.129а	185–186	91	29,61; 29,87	5,14; 5,36	5,70; 5,83	$C_{21}H_{16}Br_2N_2O_3S$	29,80	5,22	5,98
3.129б	197–199	73	28,91; 29,07	4,88; 5,02	5,63; 5,77	$C_{22}H_{18}Br_2N_2O_3S$	29,04	5,09	5,83
3.130а	160–162	74	28,14; 28,37	4,56; 4,81	5,62; 5,79	$C_{23}H_{20}Br_2N_2O_3S$	28,32	4,96	5,68
3.130б	159–160	72	27,40; 27,53	4,81; 4,99	5,06; 5,26	$C_{24}H_{22}Br_2N_2O_3S$	27,63	4,84	5,54
3.130в	187–188	83	32,41; 32,79	4,38; 4,60	5,13; 5,29	$C_{23}H_{19}Br_2ClN_2O_3S$	32,61	4,68	5,36
3.131б	117–118	68	27,64; 27,80	4,53; 4,69	5,16; 5,31	$C_{24}H_{22}Br_2N_2O_3S$	27,63	4,84	5,54
3.131в	131–133	71	32,30; 32,51	4,72; 4,88	5,19; 5,39	$C_{23}H_{19}Br_2ClN_2O_3S$	32,61	4,68	5,36

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3.132а	165–167	80	26,25; 25,30	4,40; 4,52	5,10; 5,29	$C_{25}H_{26}Br_2N_2O_4S$	26,18	4,59	5,25
3.132б	155–157	75	30,78; 30,89	4,40; 4,52	5,00; 5,10	$C_{24}H_{23}Br_2ClN_2O_4S$	30,95	4,44	5,08
3.133	144–145	82	26,59; 26,84	5,17; 5,33	6,04; 6,29	$C_{22}H_{18}Cl_4N_2O_3S$	26,64	5,26	6,02
3.134а	220–221	85	16,73; 16,90	5,44; 5,82	6,73; 6,91	$C_{22}H_{21}BrN_2O_3S$	16,88	5,92	6,77
3.134б	247–248	69	23,16; 23,31	5,49; 5,70	6,22; 6,48	$C_{21}H_{18}BrClN_2O_3S$	23,36	5,67	6,49
3.135а	202–203	68	16,94; 17,20	5,83; 6,06	6,54; 6,79	$C_{22}H_{19}BrN_2O_3S$	16,95	5,94	6,80
3.135б	194–195	84	23,18; 23,55	5,70; 5,88	6,49; 6,71	$C_{21}H_{16}BrClN_2O_3S$	23,46	5,70	6,52
3.136а	290–291	70	28,77; 28,95	4,69; 5,02	5,74; 5,91	$C_{22}H_{20}Br_2N_2O_3S$	28,94	5,07	5,81
3.136б	290–292	69	33,84; 34,01	4,91; 5,23	5,60; 5,81	$C_{21}H_{17}Br_2ClN_2O_3S$	34,09	4,89	5,60
3.137а	184–186	68	29,05; 29,31	4,88; 5,16	5, 79; 6,03	$C_{22}H_{18}Br_2N_2O_3S$	29,04	5,09	5,83
3.137б	170–171	91	33,95; 34,11	4,61; 4,90	5,47; 5,68	$C_{21}H_{15}Br_2ClN_2O_3S$	34,21	4,91	5,62
3.138	197–198	72	23,81; 24,10	4,75; 4,99	5,28; 5,63	$C_{26}H_{26}Cl_4N_2O_3S$	24,10	4,76	5,45
3.139	128–130	79	17,98; 18,25	4,63; 4,87	5,35; 5,56	$C_{28}H_{31}Cl_3N_2O_3S$	18,27	4,81	5,51
3.140	175–176	59	43,21; 43,55	3,86; 4,17	4,29; 4,58	$C_{24}H_{22}Br_4N_2O_3S$	43,30	3,80	4,34
3.141	135–136	49	26,39; 26,54	5,11; 5,38	6,00; 6,24	$C_{22}H_{18}Cl_4N_2O_3S$	26,64	5,26	6,02

Приложение Б.1

Спектры ЯМР ^{1}H хинонмоноиминов (2.3б-е, и) и аминофенолов (2.2а–е, и)

Номер соединения (раствори-тель)	Химический сдвиг, δ, м.д., КССВ, *J*, Гц		
	протонов аминофенольного или хиноидного ядра	протонов группы O=C(Me)	протонов группы NH, OH
1	2	3	4
2.2а (ДМСО-d_6)	2,08 с (3H, Me^2), 6,67 д (1H, H^6, *J* 8,7 Гц), 7,14–7,17 д.д (1H, H^5, *J* 9,0 Гц), 7,23 с (1H, H^3)	1,97 с (3H, Me)	8,94 с (1H, NH), 9,52 с (1H, OH)
2.2б (ДМСО-d_6)	2,07 с (3H, Me^3), 6,51–6,54 д.д (1H, H^6, *J* 9,0 Гц), 6,58 с (1H, H^2), 7,02 д (1H, H^5, *J* 8,7 Гц)	1,98 с (3H, Me)	9,05 с (1H, NH), 9,14 с (1H, OH)
2.2в (ДМСО-d_6)	2,00 с (3H, Me^2), 2,05 с (3H, Me^2), 6,51–6,54 д.д (1H, H^6, *J* 9,0 Гц), 6,58 с (1H, H^2), 7,02 д (1H, H^5, *J* 8,7 Гц)	1,98 с (3H, Me)	9,07 с (1H, NH), 9,11с (1H, OH)
2.2г (ДМСО-d_6)	2,04 с (6H, Me^{2,5}), 6,58 с (1H, H^6), 6,91 с (1H, H^3)	1,97 с (3H, Me)	8,99 уш. с (1H, NH), 9,24 с (1H, OH)
2.2д (ДМСО-d_6)	1,12 д (6H, *i*-Pr^6, *J* 6,6 Гц), 2.02 с (3H, Me^3), 3,07–3,17 м (1H, *i*-Pr^6), 6,58 с (1H, H^2), 6,92 с (1H, H^5)	1,97 с (3H, Me)	9,04 с (1H, NH), 9,06 с (1H, OH)
2.2е (ДМСО-d_6)	1,07 д (6H, *i*-Pr^5, *J* 6,9 Гц), 2.04 с (3H, Me^2), 2,93–3,02 м (1H, *i*-Pr^5), 6,66 с (1H, H^6), 6,80 с (1H, H^3)	1,97 с (3H, Me)	9,02 с (1H, NH), 9,04 с (1H, OH)
2.2и (ДМСО-d_6)	1,12–1,14 д (12H, *i*-Pr^{2,6}, *J* 6,9 Гц), 3,24–3,32 м (2H, *i*-Pr^{2,6}), 7,21 с (2H, H^{3,5})	1,98 с (3H, Me)	7,78 с (1H, NH), 9,58 с (1H, OH)

Окончание приложения Б.1

1	2	3	4
2.3б ($CDCl_3$)	2,31 с (3H, Me^3), 6,50–6,51 д.д (1H, H^6, *J* 1,2 Гц), 6,54 к (1H, H^2, *J* 1,5 Гц), 6,89 д (1H, H^5, *J* 9,0 Гц)	2,16 с (3H, Me)	
2.3в ($CDCl_3$)	6,54 д (1H, H^5, *J* 9,6 Гц), 6,81 д (1H, H^6, *J* 9,6 Гц), 2,11 уш.с (3H, Me^3), 2,07 уш.с (3H, Me^2)	2,31 с (3H, Me)	
2.3г ($CDCl_3$)	2,00 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2,13 д (3H, Me^5, *J* 1.5 Гц), 6,53 к (1H, H^3, *J* 1,2 Гц), 6,66 к (1H, H^6, *J* 1,5 Гц)	2,31 с (3H, Me)	
2.3д ($CDCl_3$)	1,10 д (6H, *i*-Pr^6, *J* 5,7 Гц), 2,13 уш.с (3H, Me^3), 3,01–3,09 м (1H, *i*-Pr^6), 6,51 с (1H, H^2), 6,54 с (1H, H^5)	2.32 уш.с (3H, Me)	
2.3е ($CDCl_3$)	1,19 д (6H, *i*-Pr^5, *J* 7,2 Гц), 2,01 д (3H, Me^2, *J* 1,5 Гц), 3,14–3,23 м (1H, *i*-Pr^5), 6,49 уш.с (1H, H^6), 6,67 к (1H, H^3, *J* 1,2 Гц)	2.31 с (3H, Me)	
2.3и ($CDCl_3$)	1,13 д (12H, *i*-$Pr^{2,6}$, *J* 6,9 Гц), 3,05–3,14 м (2H, *i*-$Pr^{2,6}$), 6,48 уш. с (1H, H^5), 6,64 уш. с (1H, H^3)	2.31 с (3H, Me)	

Приложение Б.2

Спектры ЯМР ^{1}H хинонмоноиминов (2.6а–м, с, т) и аминофенолов (2.5а–р)

Номер соединения (растворитель)	Химический сдвиг, δ, м.д., КССВ, *J*, Гц		
	протонов аминофенольного или хиноидного ядра	протонов групп Me–C(=N^2)–, NH, OH	протонов группы $ArSO_2$
1	2	3	4
2.5а (ДМСО-d_6)	E-изомер (90%): 2,05 с (3H, Me^2), 6,72 д (1H, H^6, *J* 9,0 Гц), 7,14–7,16 д.д (1H, H^5, Гц, 2,1 Гц), 7,24 д (1H, H^3, *J* 2,1 Гц)	2,39 с (3H, Me), 9,34 с (1H, NH), 10,15 с (1H, OH)	2,37 с (3H, Me), 7,35–7,68 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
	Z-изомер (10%): 2,09 с (3H, Me^2), 6,77 д (1H, H^6, *J* 8,4 Гц), 7,10–7,13 д.д (1H, H^5, 2,1 Гц), 6,90 д (1H, H^3, *J* 2,1 Гц)	2,14 с (3H, Me), 9,57 с (1H, NH), 10,27 с (1H, OH)	2,27 с (3H, Me), 7,36–7,70 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
2.5б (ДМСО-d_6)	E-изомер (94%): 2,05 с (3H, Me^2), 6,72 д (1H, H^6, *J* 9,0 Гц), 7,12–7,15 д.д (1H, H^5, *J* 9,0 Гц, 2,1 Гц), 7,21 д (1H, H^3, *J* 2,1 Гц)	2,43 с (3H, Me), 9,38 с (1H, NH), 10,28 с (1H, OH)	7,61–7,83 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
	Z-изомер (6%): 2,10 с (3H, Me^2), 6,77 д (1H, H^6, *J* 8,4 Гц), 6,84–6,87 д.д (1H, H^5, *J* 8,4 Гц, 2,1 Гц), 6,92 д (1H, H^3, *J* 2,1 Гц)	2,17 с (3H, Me), 9,59 с (1H, NH), 10,39 с (1H, OH)	7,62–7,86 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
2.5в (ДМСО-d_6)	E-изомер (87%): 2,02 с (3H, Me^3), 6,55–6,58 д.д (1H, H^6, 2,1 Гц), 6,61 д (1H, H^2, *J* 2,1 Гц), 6,92 д (1H, H^5, *J* 9,3 Гц)	2,37 с (3H, Me), 9,42 с (1H, NH), 9,85 с (1H, OH)	2,34 с (3H, Me), 7,31–7,57 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,7 Гц)

Продолжение приложения Б.2

1	2	3	4
	Z-изомер (13%): 1,91 с (3H, Me^3), 6,57–6,60 д.д (1H, H^6, 1,6 Гц), 6,68 д (1H, H^2, *J* 2,1 Гц), 6,93 д (1H, H^5, *J* 9,3 Гц)	1,97 с (3H, Me), 9,59 уш. с (1H, OH), 9,95 с (1H, NH)	2,34 с (3H, Me), 7,36–7,75 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
2.5г (ДМСО-d_6)	E-изомер (89%): 2,02 с (3H, Me^3), 6,54–6,58 д.д (1H, H^6, 2,4 Гц), 6,61 д (1H, H^2, *J* 2,1 Гц), 6,92 д (1H, H^5, *J* 8,1 Гц)	2,40 с (3H, Me), 9,41 уш. с (1H, NH), 9,95 уш. с (1H, OH)	7,57–7,69 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,9 Гц)
	Z-изомер (11%): 1,92 с (3H, Me^3), 6,56–6,60 д.д (1H, H^6, 1,6 Гц), 6,65 д (1H, H^2, *J* 2,1 Гц), 6,94 д (1H, H^5, *J* 8,1Гц)	2,43 с (3H, Me), 9,57 уш. с (1H, OH), 10,07 уш. с (1H, NH)	7,65–7,87 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,9 Гц)
2.5д (ДМСО-d_6)	E-изомер (88%): 1,94 с (3H, Me^2), 2,04 с (3H, Me^3), 6,63 д (1H, H^5, *J* 8,4 Гц), 6,77 д (1H, H^6, *J* 8,4 Гц)	2,36 с (3H, Me), 9,36 с (1H, OH), 9,92 с (1H, NH)	2,34 с (3H, Me), 7,31–7,54 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
	Z-изомер (12%): 1,94 с (3H, Me^2), 1,99 с (3H, Me^3), 6,67 д (1H, H^5, *J* 9,0 Гц), 6,80 д (1H, H^6, *J* 9,0 Гц)	2,04 с (3H, Me), 9,53 с (1H, OH), 10,03 с (1H, NH)	2,34 с (3H, Me), 7,38–7,73 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
2.5е (ДМСО-d_6)	E-изомер (86%): 1,94 с (3H, Me^2), 2,04 с (3H, Me^3), 6,66 д (1H, H^6, *J* 8,4 Гц), 6,77 д (1H, H^5, *J* 8,4 Гц)	2,40 с (3H, Me), 9,40 с (1H, NH), 10,12 с (1H, OH)	7,58–7,68 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
	Z-изомер (14%): 1,93 с (3H, Me^2), 1,98 с (3H, Me^3), 6,70 д (1H, H^5, *J* 9,0 Гц), 6,82 д (1H, H^6, *J* 9,0 Гц)	2,06 с (3H, Me), 9,59 с (1H, NH), 10,16 с (1H, OH)	7,63–7,89 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)

Продолжение приложения Б.2

1	2	3	4
2.5ж (ДМСО-d_6)	E-изомер (89%): 1,98 с (3H, Me^2), 2,04 с (3H, Me^5), 6,60 с (1H, H^6), 6,82 с (1H, H^3)	2,37 с (3H, Me), 9,29 с (1H, NH), 9,80 с (1H, OH)	2,35 с (3H, Me), 7,30–7,57 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
	Z-изомер (11%): 1,97 с (3H, Me^2), 1,99 с (3H, Me^5), 6,66 с (1H, H^6), 6,85 с (1H, H^3)	2,05 с (3H, Me), 9,47 с (1H, NH), 9,95 с (1H, OH)	2,35 с (3H, Me), 7,37–7,74 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
2.5з (ДМСО-d_6)	E-изомер (88%): 1,98 с (3H, Me^2), 2,03 с (3H, Me^5), 6,60 с (1H, H^6), 6,81 с (1H, H^3)	2,39 с (3H, Me), 9,32 с (1H, NH), 9,95 с (1H, OH)	7,57–7,69 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
	Z-изомер (12%): 1,93 с (3H, Me^2), 2,00 с (3H, Me^5), 6,67 с (1H, H^6), 6,86 с (1H, H^3)	2,05 с (3H, Me), 9,49 с (1H, NH), 10,08 с (1H, OH)	7,64–7,86 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
2.5и (ДМСО-d_6)	E-изомер (90%): 1,05 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,00 с (3H, Me^3), 3,04–3,14 м (1H, *i*-Pr), 6,60 с (1H, H^2), 6,85 с (1H, H^5)	2,41 с (3H, Me), 9,31 с (1H, NH), 9,81 с (1H, OH)	2,34 с (3H, Me), 7,28–7,58 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
	Z-изомер (10%): 1,11 д (6H, *i*-P, *J* 6,9 Гц), 1,98 с (3H, Me^3), 3,04–3,14 м (1H, *i*-Pr), 6,67 с (1H, H^2), 6,86 с (1H, H^5)	1,99 с (3H, Me), 9,51 с (1H, NH), 9,94 с (1H, OH)	2,38 с (3H, Me), 7,36–7,75 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
2.5к (ДМСО-d_6)	E-изомер (90%): 1,03 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,00 с (3H, Me^3), 3,03–3,13 м (1H, *i*-Pr), 6,60 с (1H, H^2), 6,84 с (1H, H^5)	2,44 с (3H, Me), 9,31 с (1H, NH), 9,92 с (1H, OH)	7,56–7,71 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)

Продолжение приложения Б.2

1	2	3	4
2.5к (ДМСО-d_6)	Z-изомер (10%): 1,12 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 1,99 с (3H, Me^3), 3,03–3,13 м (1H, *i*-Pr), 6,68 с (1H, H^2), 6,85 с (1H, H^5)	2,00 с (3H, Me), 9,50 с (1H, NH), 10,05 с (1H, OH)	7,65–7,87 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
2.5л (ДМСО-d_6)	E-изомер (88%): 1,03 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,04 с (3H, Me^2), 2,76–2,85 м (1H, *i*-Pr), 6,68 с (1H, H^6), 6,75 с (1H, H^3)	2,36 с (3H, Me), 9,30 с (1H, NH), 9,83 с (1H, OH)	2,34 с (3H, Me), 7,28–7,54 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
	Z-изомер (12%): 1,05 д (6H, *i*-P, *J* 6,6 Гц), 2,05 с (3H, Me^2), 2,72–2,81 м (1H, *i*-Pr), 6,73 с (1H, H^6), 6,83 с (1H, H^3)	1,96 с (3H, Me), 9,48 с (1H, NH), 9,99 с (1H, OH)	2,38 с (3H, Me), 7,36–7,74 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
2.5м (ДМСО-d_6)	E-изомер (86%): 1,01 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,04 с (3H, Me^2), 2,73–2,82 м (1H, *i*-Pr), 6,67 с (1H, H^6), 6,75 с (1H, H^3)	2,39 с (3H, Me), 9,33 с (1H, NH), 9,96 с (1H, OH)	7,57–7,67 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
	Z-изомер (14%): 1,05 д (6H, *i*-P, *J* 6,6 Гц), 2,05 с (3H, Me^2), 2,70–2,80 м (1H, *i*-Pr), 6,73 с (1H, H^6), 6,85 с (1H, H^3)	2,00 с (3H, Me), 9,50 с (1H, NH), 10,14 с (1H, OH)	7,64–7,87 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
2.5н (ДМСО-d_6)	E-изомер (95%): 2,10 с (6H, $Me^{2,6}$), 7,10 с (2H, $H^{3,5}$)	2,41 с (3H, Me), 8,27 с (1H, NH), 10,25 с (1H, OH)	2,37 с (3H, Me), 7,38–7,69 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
	Z-изомер (5%): 2,14 с (6H, $Me^{2,6}$), 6,77 с (2H, $H^{3,5}$)	2,41 с (3H, Me), 8,48 с (1H, NH), 10,27 с (1H, OH)	2,37 с (3H, Me), 7,38–7,78 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)

Продолжение приложения Б.2

1	2	3	4
2.5о (ДМСО-d_6)	Е-изомер (94%): 2,09 с (6Н, $Me^{2,6}$), 7,09 с (2Н, $H^{3,5}$)	2,44 с (3Н, Ме), 8,26 с (1Н, NH), 10,45 с (1Н, ОН)	7,62–7,82 д.д (4Н, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
	Z-изомер (6%): 2,13 с (6Н, $Me^{2,6}$), 6,78 с (2Н, $H^{3,5}$)	2,44 с (3Н, Ме), 8,46 с (1Н, NH), 10,27 с (1Н, ОН)	7,62–7,84 д.д (4Н, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
2.5п (ДМСО-d_6)	Е-изомер (89%): 1,98 с (6Н, $Me^{3,5}$), 6,47 с (2Н, $H^{2,6}$)	2,37 с (3Н, Ме), 9,30 с (1Н, NH), 9,67 с (1Н, ОН)	2,34 с (3Н, Ме), 7,28–7,54 д.д (4Н, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
	Z-изомер (11%): 1,91 с (6Н, $Me^{3,5}$), 6,53 с (2Н, $H^{2,6}$)	1,97 с (3Н, Ме), 9,48 с (1Н, NH), 10,08 с (1Н, ОН)	2,34 с (3Н, Ме), 7,38–7,76 д.д (4Н, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
2.5р (ДМСО-d_6)	Е-изомер (89%): 1,97 с (6Н, $Me^{3,5}$), 6,47 с (2Н, $H^{2,6}$)	2,40 с (3Н, Ме), 9,29 с (1Н, NH), 9,79 с (1Н, ОН)	7,56–7,65 д.д (4Н, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
	Z-изомер (11%): 1,91 с (6Н, $Me^{3,5}$), 6,53 с (2Н, $H^{2,6}$)	1,87 с (3Н, Ме), 9,47 с (1Н, NH), 10,06 с (1Н, ОН)	7,65–7,89 д.д (4Н, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
2.6а ($CDCl_3$)	Е-изомер (79%): 2,07 уш.с (3Н, Me^2), 6,66 д (1Н, H^6, *J* 10,2 Гц), 6,71 к (1Н, H^3), 6,89–6,93 д.д (1Н, H^5, *J* 10,2 Гц, 2,7 Гц)	2,27 с (3Н, Ме)	2,43 с (3Н, Ме), 7,30–7,78 д.д (4Н, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
	Z-изомер (21%): 2,05 уш.с (3Н, Me^2), 6,64 д (1Н, H^6, *J* 10,2 Гц), 6,81 к (1Н, H^3), 6,97–7,01 д.д (1Н, H^5, *J* 10,2 Гц, 2,7 Гц)	2,70 уш.с (3Н, Ме)	2,43 с (3Н, Ме), 7,30–7,86 д.д (4Н, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)

Продолжение приложения Б.2

1	2	3	4
2.6б ($CDCl_3$)	E-изомер (75%): 2,10 уш.с (3H, Me^2), 6,69 д (1H, H^6, *J* 10,2 Гц), 6,73 к (1H, H^3), 6,91–6,94 д.д (1H, H^5, *J* 10,2 Гц, 2,7 Гц)	2,29 с (3H, Me)	7,48–7,86 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
	Z-изомер (25%): 2,07 уш.с (3H, Me^2), 6,65 д (1H, H^6, *J* 10,2 Гц), 6,81 к (1H, H^3), 6,97–7,01 д.д (1H, H^5, *J* 10,2 Гц, 2,7 Гц)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,48–7,93 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
2.6в ($CDCl_3$)	E-изомер (74%): 2,15 уш.с (3H, Me^3), 6,56 уш.с (1H, H^2), 6,53–6,56 д.д (1H, H^6, *J* 9,3 Гц, 1,5 Гц), 6,73 д (1H, H^5, *J* 9,3 Гц)	2,29 с (3H, Me)	2,43 с (3H, Me), 7,30–7,78 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
	Z-изомер (26%): 2,09 уш.с (3H, Me^3), 6,56 уш.с (1H, H^2), 6,53–6,56 д.д (1H, H^6, *J* 9,3 Гц, 1,5 Гц), 6,97 д (1H, H^5, *J* 9,3 Гц)	2,71 уш.с (3H, Me)	2,43 с (3H, Me), 7,31–7,86 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
2.6г ($CDCl_3$)	E-изомер (75%): 2,17 уш.с (3H, Me^3), 6,58 уш.с (1H, H^2), 6,58–6,61 д.д (1H, H^6, *J* 10,2 Гц, 1,5 Гц), 6,76 д (1H, H^5, *J* 10,2 Гц)	2,31 с (3H, Me)	7,50–7,85 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
	Z-изомер (25%): 2,09 уш.с (3H, Me^3), 6,58 уш.с (1H, H^2), 6,55–6,58 д.д (1H, H^6, *J* 10,2 Гц, 1,5 Гц), 6,96 д (1H, H^5, *J* 10,2 Гц)	2,74 уш.с (3H, Me)	7,50–7,92 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
2.6д ($CDCl_3$)	E-изомер (78%): 2,07 уш.с (3H, Me^2), 2,12 уш.с (3H, Me^3), 6,56 д (1H, H^6, *J* 9,6 Гц), 6,69 д (1H, H^5, *J* 9,6 Гц)	2,28 с (3H, Me)	2,43 с (3H, Me), 7,29–7,77 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 9,0 Гц)

Продолжение приложения Б.2

1	2	3	4
2.6д ($CDCl_3$)	*Z*-изомер (22%): 2,03 уш.с (3H, Me^2), 2,12 уш.с (3H, Me^3), 6,56 д (1H, H^6, *J* 9,6 Гц), 6,92 д (1H, H^5, *J* 9,6 Гц)	2,70 уш.с (3H, Me)	2,42 с (3H, Me), 7,29–7,86 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
2.6е ($CDCl_3$)	E-изомер (76%): 2,08 уш.с (3H, Me^2), 2,12 уш.с (3H, Me^3), 6,73 д (1H, H^6, *J* 9,6 Гц), 6,61 д (1H, H^5, *J* 9,6 Гц)	2,30 с (3H, Me)	7,48–7,86 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
	Z-изомер (24%): 2,09 уш.с (3H, Me^2), 2,12 уш.с (3H, Me^3), 6,60 д (1H, H^5, *J* 9,6 Гц), 6,92 д (1H, H^6, *J* 9,6 Гц)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,48–7,93 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
2.6ж ($CDCl_3$)	E-изомер (79%): 2,01 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2,11 д (3H, Me^5, *J* 1,5 Гц), 6,46 к (1H, H^6, *J* 0,9 Гц), 6,53 к (1H, H^3, *J* 0,9 Гц)	2,29 с (3H, Me)	2,42 с (3H, Me), 7,28–7,77 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
	Z-изомер (21%):2,01 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2,10 д (3H, Me^5, *J* 1,5 Гц), 6,51 к (1H, H^6, *J* 0,9 Гц), 6,69 к (1H, H^3, *J* 0,9 Гц)	2,72 уш.с (3H, Me)	2,44 с (3H, Me), 7,33–7,87 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
2.6з ($CDCl_3$)	E-изомер (78%):2,05 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2,12 д (3H, Me^5, *J* 1,5 Гц), 6,51 к (1H, H^6, *J* 0,9 Гц), 6,56 к (1H, H^3, *J* 0,9 Гц)	2,31 с (3H, Me)	7,49–7,85 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
	Z-изомер (22%): 2,05 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2,11 д (3H, Me^5, *J* 1,5 Гц), 6,54 к (1H, H^6, *J* 0,9 Гц), 6,69 к (1H, H^3, *J* 0,9 Гц)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,49–7,93 д.д 4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)

Продолжение приложения Б.2

1	2	3	4
2.6и ($CDCl_3$)	E-изомер (73%): 1,12 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,10 уш.с (3H, Me^3), 2,98–3,08 м (1H, *i*-Pr), 6,38 уш.с (1H, H^2), 6,51 уш.с (1H, H^5)	2,28 с (3H, Me)	2,41 с (3H, Me), 7,28–7,77 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
	Z-изомер (27%): 1,05 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,10 уш.с (3H, Me^3), 2,96–3,07 м (1H, *i*-Pr), 6,49 уш.с (1H, H^2), 6,59 уш.с (1H, H^5)	2,71 уш.с (3H, Me)	2,42 с (3H, Me), 7,33–7,86 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
2.6к ($CDCl_3$)	E-изомер (79%):1,13 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,11 уш.с (3H, Me^3), 3,00–3,10 м (1H, *i*-Pr), 6,40 уш.с (1H, H^2), 6,53 уш.с (1H, H^5),	2,30 с (3H, Me)	7,48–7,84 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
	Z-изомер (21%): 1,05 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,12 уш.с (3H, Me^3), 2,98–3,08 м (1H, *i*-Pr), 6,50 уш.с (1H, H^2), 6,59 уш.с (1H, H^5)	2,73 уш.с (3H, Me)	7,49–7,89 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
2.6л ($CDCl_3$)	E-изомер (75%): 1,21 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,01 уш.с (3H, Me^5), 3,03–3,12 м (1H, *i*-Pr), 6,46 уш.с (1H, H^6), 6,51 уш.с (1H, H^3)	2,29 с (3H, Me)	2,42 с (3H, Me), 7,28–7,78 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
	Z-изомер (25%): 1,13 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,01 уш.с (3H, Me^5), 2,84–2,93 м (1H, *i*-Pr), 6,48 уш.с (1H, H^6), 6,69 уш.с (1H, H^3)	2,70 уш.с (3H, Me)	2,43 с (3H, Me), 7,35–7,88 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
2.6м ($CDCl_3$)	E-изомер (76%): 1,22 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,3 Гц), 2,05 уш.с (3H, Me^5), 3,05–3,14 м (1H, *i*-Pr), 6,48 уш.с (1H, H^6), 6,52 уш.с (1H, H^3)	2,30 с (3H, Me)	7,48–7,86 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)

Окончание приложения Б.2

1	2	3	4
2.6м ($CDCl_3$)	Z-изомер (24%): 1,16 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,3 Гц), 2,05 уш.с (3H, Me^5), 3,05–3,14 м (1H, *i*-Pr), 6,49 уш.с (1H, H^6), 6,68 уш.с (1H, H^3)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,49–7,89 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
2.6с ($CDCl_3$)	E-изомер (73%): 1,15 д (12H, *i*-$Pr^{2,6}$, *J* 6,0 Гц), 3,05–3,14 м (2H, *i*-$Pr^{2,6}$), 6,56 уш.с (2H, $H^{3,5}$)	2,28 с (3H, Me)	2,42 с (3H, Me), 7,28–7,78 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
	Z-изомер (27%): 1,08 д (12H, *i*-$Pr^{2,6}$, *J* 6,0 Гц), 2,66–2,75 м (2H, *i*-$Pr^{2,6}$), 6,68 уш.с (2H, $H^{3,5}$)	2,07 уш.с (3H, Me)	2,39 с (3H, Me), 7,31–7,86 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
2.6т ($CDCl_3$)	E-изомер (74%): 1,13 д (12H, *i*-$Pr^{2,6}$, *J* 9,0 Гц), 3,05–3,14 м (2H, *i*-$Pr^{2,6}$), 6,55 уш.с (2H, $H^{3,5}$)	2,27 с (3H, Me)	7,46–7,83 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
	Z-изомер (26%): 1,10 д (12H, *i*-$Pr^{2,6}$, *J* 9,0 Гц), 2,65–2,74 м (2H, *i*-$Pr^{2,6}$), 6,66 уш.с (2H, $H^{3,5}$)	2,08 уш.с (3H, Me)	7,46–7,86 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)

Приложение Б.3

Спектры ЯМР ^{1}H хинонмоноиминов (2.9а–м, о, п, у–х) и аминофенолов (2.8г–и)

Номер соединения (растворитель)	Химический сдвиг, δ, м.д., КССВ, *J*, Гц		
	протонов аминофенольного или хиноидного ядра	протонов групп Ph–C(=N^2)–NH, OH	протонов группы $ArSO_2$
1	2	3	4
2.8в (ДМСО-d_6)	2,04–2,06 д (6H, Me^{2,5}, *J* 6,6 Гц), 6,63 уш. с (1H, H^3), 6,88 уш. с (1H, H^6)	7,44–7.55 м (5H, Ph), 9,35 с (1H, NH), 10,12 уш. с (1H, OH)	7,37 д (2H, H^{3,5}, *J* 7,8 Гц), 7,60 д (2H, H^{2,6}, *J* 8,1 Гц)
2.8г (ДМСО-d_6)	1,08 д (6H, *i*-Pr, *J* 8,7 Гц), 2,07 с (3H, Me^5), 3,07–3,13 м (1H, *i*-Pr), 6,63 с (1H, H^3), 6,98 с (1H, H^6)	7,38–7,57 м (5H, Ph), 9,96 с (1H, OH), 9,32 с (1H, NH)	7,38–7,57 м (5H, Ph)
2.8д (ДМСО-d_6)	1,08 д (6H, *i*-Pr, *J* 9,0 Гц), 2,07 с (3H, Me^5), 3,07–3,13 м (1H, *i*-Pr), 6,62 с (1H, H^3), 6,95 с (1H, H^6)	9,91 с (1H, OH), 9,32 с (1H, NH), 7,45–7,58 м (5H, Ph)	2,31 с (3H, Me), 7,17 д (2H, H^{3,5}, *J* 7,8 Гц), 7,37 д (2H, H^{2,6}, *J* 7,8 Гц)
2.8е (ДМСО-d_6)	1,04 д (6H, *i*-Pr, *J* 8,7 Гц), 2,06 с (3H, Me^5), 3,06–3,13 м (1H, *i*-Pr), 6,63 с (1H, H^3), 6,94 с (1H, H^6)	7,39–7,58 м (5H, Ph), 9,32 с (1H, NH), 10,05 с (1H, OH)	7,49 д (2H, H^{3,5}, *J* 6,3 Гц), 7,60 д (2H, H^{2,6}, *J* 6,3 Гц)
2.8ж (ДМСО-d_6)	1,08 д (6H, *i*-Pr, *J* 8,7 Гц), 2,06 с (3H, Me^5), 2,96–3,07 м (1H, *i*-Pr), 6,70 с (1H, H^6), 6,87 с (1H, H^3)	7,37–7,53 м (5H, Ph), 9,32 с (1H, NH), 10,04 уш.с (1H, OH)	7,37–7,53 м (5H, Ph)

Продолжение приложения Б.3

1	2	3	4
2.8з (ДМСО-d_6)	1,08 д (6H, *i*-Pr, *J* 8,7 Гц), 2,06 с (3H, Me^5), 2,93–2,99 м (1H, *i*-Pr), 6,71 с (1H, H^6), 6,87 с (1H, H^3)	7,40–7,56 м (5H, Ph), 9,32 с (1H, NH), 10,12 уш.с (1H, OH)	2,31 с (3H, Me), 7,33 д (2H, $H^{3,5}$, *J* 7,8 Гц), 7,59 д (2H, $H^{2,6}$, *J* 7,8 Гц)
2.8и (ДМСО-d_6)	1,08 д (6H, *i*-Pr, *J* 9,0 Гц), 2,06 с (3H, Me^5), 2,91–2,99 м (1H, *i*-Pr), 6,71 с (1H, H^6), 6,86 с (1H, H^3)	7,43–7,59 м (5H, Ph), 9,33 с (1H, NH), 10,14 уш.с (1H, OH)	7,32 д (2H, $H^{3,5}$, *J* 7,8 Гц), 7,57 д (2H, $H^{2,6}$, *J* 7,8 Гц)
2.9а ($CDCl_3$)	1,94 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2.21 д (3H, Me^5, *J* 1,5 Гц), 6,42 к (1H, H^3, *J* 1,5 Гц), 6,61 к (1H, H^6, *J* 1,5 Гц)	7,42–8.19 м (5H, Ph)	7,42–8,19 м (5H, Ph)
2.9б ($CDCl_3$)	1,92 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2,23 д (3H, Me^5, *J* 1,5 Гц), 6,38 к (1H, H^3, *J* 1,5 Гц), 6,61 к (1H, H^6, *J* 1,2 Гц)	7,42–7,81 м (5H, Ph)	2,42 с (3H, Me), 7,28–7,85 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
2.9в ($CDCl_3$)	1,95 д (3H, Me^2, *J* 1,5 Гц), 2,24 д (3H, Me^5, *J* 1,5 Гц), 6,42 к (1H, H^3, *J* 1,5 Гц), 6,62 к (1H, H^6, *J* 1,2 Гц)	7,44–7,80 м (5H, Ph)	7,48–7,93 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
2.9г ($CDCl_3$)	1,02 д (6H, *i*-Pr, *J* 16,2 Гц), 2,19 д (3H, Me^5, *J* 1,2 Гц), 2,94–3,03 м (1H, *i*-Pr), 6,35 с (1H, H^3), 6,59 к (1H, H^6, *J* 1,2 Гц)	7,43–7,99 м (5H, Ph)	7,43–7,99 м (5H, Ph)
2.9д ($CDCl_3$)	1,01 д (6H, *i*-Pr, *J* 20,7 Гц), 2,20 д (3H, Me^5, *J* 0,9 Гц), 2,93–3,02 м (1H, *i*-Pr), 6,33 с (1H, H^3), 6,59 к (1H, H^6, *J* 1,2 Гц)	7,42–7,79 м (5H, Ph)	2,43 с (3H, Me), 7,29–7,85 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)

Продолжение приложения Б.3

1	2	3	4
2.9е ($CDCl_3$)	1,01 д (6H, *i*-Pr, *J* 7,7 Гц), 2,22 д (3H, Me^3, *J* 1,2 Гц), 2,92–3,01 м (1H, *i*-Pr), 6,33 с (1H, H^3), 6,59 к (1H, H^6, *J* 1,2 Гц)	7,46–7,79 м (5H, Ph)	7,29–7,84 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
2.9ж ($CDCl_3$)	1,26–1,33 д.д (6H, *i*-Pr, *J* 15,6 Гц), 1,93 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 3,17–3,26 м (1H, *i*-Pr), 6.41 к (1H, H^3, *J* 1,5 Гц), 6,59 с (1H, H^6)	7,43–7,99 м (5H, Ph)	7,43–7,99 м (5H, Ph)
2.9з ($CDCl_3$)	1,27–1,33 д.д (6H, *i*-Pr, *J* 5,1 Гц), 1,91 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 3,18–3,27 м (1H, *i*-Pr), 6,37 к (1H, H^2, *J* 1,5 Гц), 6,58 с (1H, H^6)	7,42–7,79 м (5H, Ph)	2,42 с (3H, Me), 7,29–7,86 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
2.9и ($CDCl_3$)	1,27–1,34 д.д (6H, *i*-Pr, *J* 5,7 Гц), 1,95 д (3H, Me^2, *J* 1,5 Гц), 3,17–3,26 м (1H, *i*-Pr), 6,42 к (1H, H^3, *J* 1,5 Гц), 6,59 с (1H, H^6)	7,44–7,79 м (5H, Ph)	7,49–7,93 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
2.9к ($CDCl_3$)	2,05 с (6H, $Me^{2,6}$), 6,73 уш.с (2H, $H^{3,5}$)	7,40–7,82 м (5H, Ph)	2,43 с (3H, Me), 7,30–7,86 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
2.9л ($CDCl_3$)	2,07 с (6H, $Me^{2,6}$), 6,74 с (2H, $H^{3,5}$)	7,42–7,81 м (5H, Ph)	7,49–7,92 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
2.9м ($CDCl_3$)	2,08 с (6H, $Me^{3,5}$), 6,49 с (2H, $H^{2,6}$)	7,44–7,79 м (5H, Ph)	2,43 с (3H, Me), 7,32–7,86 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
2.9о ($CDCl_3$)	1,12 д (12H, *i*-$Pr^{2,6}$, *J* 6,0 Гц), 3,04–3,13 м (2H, *i*-$Pr^{2,6}$), 6,61 с (2H, $H^{3,5}$)	7,41–7,80 м (5H, Ph)	2,42 с (3H, Me), 7,29–7,85 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)

Окончание приложения Б.3

1	2	3	4
2.9п ($CDCl_3$)	1,26 с (18H, *t*-$Bu^{2,6}$), 6,64 с (2H, $H^{3,5}$)	7,41–7,82 м (5H, Ph)	2,42 с (3H, Me), 7,29–7,85 д.д (4H, 4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
2.9у ($CDCl_3$)	1,14 д (12H, *i*-$Pr^{2,6}$, *J* 7,2 Гц), 3,06–3,16 м (2H, *i*-$Pr^{2,6}$), 6,62 с (2H, $H^{3,5}$)	7,46–7,82 м (5H, Ph)	8,18–8,37 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
2.9ф ($CDCl_3$)	1,11 д (12H, *i*-$Pr^{2,6}$, *J* 7,2 Гц), 3,02–3,14 м (2H, *i*-$Pr^{2,6}$), 6,62 с (2H, $H^{3,5}$)	7,42–7,98 м (5H, Ph)	7,42–7,98 м (5H, Ph)
2.9х ($CDCl_3$)	1,26 с (18H, *t*-$Bu^{2,6}$), 6,64 с (2H, $H^{3,5}$)	7,44–7,57 м (5H, Ph)	7,80–7,96 д.д (4H, 4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)

Приложение Б.4

Спектры ЯМР ^{1}H соединений (3.1а–д, 3.2, 3.3, 3.4а–к, 3.5б–к)

Номер соединения (растворитель)	Химические сдвиги, δ, м.д., КССВ, *J*, Гц		
	протонов гетероциклического или аминофенольного фрагментов	протонов групп –C(Me)=N^2–, NH, OH	протонов группы $ArSO_2$ или MeCO
1	2	3	4
3.1а (ДМСО-d6)	2,37 с (3H, Me^7), 7,27 уш.с (1H, H^6), 7,69 уш.с (1H, H^4)	10,06 уш.с (1H, NH)	2,04 с (3H, Me)
3.1б (ДМСО-d6)	2,14 с (3H, Me^4), 2,30 с (3H, Me^7), 7,21 с (1H, H^6)	9,54 уш.с (1H, NH)	2,05 с (3H, Me)
3.1в (ДМСО-d6)	1,23 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,14 с (3H, Me^4), 3,10–3,19 м (1H, *i*-Pr), 7,23 с (1H, H^6)	9,58 уш.с (1H, NH)	2,05 с (3H, Me)
3.1г (ДМСО-d6)	1,18 д (6H, *i*-Pr, *J* 7,2 Гц), 7,08 с (1H, H^6), 3,22–3,32 м (1H, *i*-Pr), 2,29 с (3H, Me^7)	9,55 уш.с (1H, NH)	2,04 с (3H, Me)
3.1д (ДМСО-d6)	2,14 с (3H, Me^4), 2,19 с (3H, Me^6), 7,28 с (1H, H^7)	9,39 уш.с (1H, NH),	2,06 с (3H, Me)
3.2 (ДМСО-d6)	2,35 с (3H, Me^7), 7,08 уш.с (1H, H^6), 7,60 уш.с (1H, H^4)	13,70 уш.с (1H, NH), 9,99 уш.с (1H, NH)	2,04 с (3H, Me)
3.3 (ДМСО-d6)	2,20 с (3H, Me^7), 7,42 уш.с (1H, H^6), 7,68 уш.с (1H, H^4)	9,82 уш.с (1H, OH), 9,09 уш.с (1H, NH)	1,99 с (3H, Me)
3.4а (ДМСО4-d_6)	2,29 с (3H, Me^7), 7,33 д (1H, H^6, *J* 1,8 Гц), 7,71 д (1H, H^4, *J* 1,8 Гц)	2,45 с (3H, Me), 10,37 уш.с (1H, NH)	7,64−7,86 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)

Продолжение приложения Б.4

1	2	3	4
3.4б (ДМСО-d6)	2,05 с (3H, Me^{6}), 2,27 уш.с (3H, Me^{7}), 7,45 уш.с (1H, H^{4})	2,45 уш.с (3H, Me), 10,37 уш.с (1H, NH)	7,58−7,70 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.4в (ДМСО-d6)	2,08 с (3H, Me^{4}), 2,29 с (3H, Me^{7}), 7,11 уш.с (1H, H^{6})	2,43 уш.с (3H, Me), 10,21 уш.с (1H, NH)	2,35 с (3H, Me), 7,32−7,61 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
3.4г (ДМСО-d6)	2,08 с (3H, Me^{4}), 2,29 с (3H, Me^{7}), 7,11 уш.с (1H, H^{6})	2,46 с (3H, Me), 10,34 уш.с (1H, NH)	7,59−7,71 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.4д (ДМСО-d6)	1,15 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,10 с (3H, Me^{4}), 3,07–3,16 м (1H, *i*-Pr), 7,15 с (1H, H^{6})	2,48 с (3H, Me), 10,17 уш.с (1H, NH)	2,35 с (3H, Me), 7,31−7,60 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,2 Гц)
3.4е (ДМСО-d6)	1,13 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,10 с (3H, Me^{4}), 3,06–3,15 м (1H, *i*-Pr), 7,14 с (1H, H^{6})	2,47 с (3H, Me), 10,29 уш.с (1H, NH)	7,58−7,73 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.4ж (ДМСО-d6)	1,14 д (6H, *i*-Pr, *J* 7,2 Гц), 2,30 с (3H, Me^{7}), 3,04–3,13 м (1H, *i*-Pr), 7,06 уш.с (1H, H^{6})	2,42 с (3H, Me), 10,21 уш.с (1H, NH)	2,34 с (3H, Me), 7,31−7,56 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
3.4з (ДМСО-d6)	1,11 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,30 с (3H, Me^{7}), 3,03–3,12 м (1H, *i*-Pr), 7,06 с (1H, H^{6})	2,45 с (3H, Me), 10,34 уш.с (1H, NH)	7,58−7,67 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
3.4и (ДМСО-d6)	2,10 с (3H, Me^{6}), 2,14 с (3H, Me^{4}), 7,32 с (1H, H^{7})	2,44 с (3H, Me), 10,04 уш.с (1H, NH)	2,34 с (3H, Me), 7,30−7,55 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.4к (ДМСО-d6)	2,09 с (3H, Me^{6}), 2,14 с (3H, Me^{4}), 7,33 с (1H, H^{7})	2,48 с (3H, Me), 10,15 уш.с (1H, NH)	7,59−7,68 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 7,8 Гц)

Продолжение приложения Б.4

1	2	3	4
3.5б (ДМСО-d6)	1,99 с (3H, Me^{6}), 2,22 уш.с (3H, Me^{7}), 7,19 уш.с (1H, H^{4})	2,42 уш.с (3H, Me), 9,61 уш.с (1H, NH), 10,09 уш.с (1H, NH)	7,58−7,70 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.5в (ДМСО-d6)	1,98 с (3H, Me^{4}), 2,23 с (3H, Me^{7}), 6,95 уш.с (1H, H^{6})	2,40 уш.с (3H, Me), 9,72 уш.с (1H, NH), 10,10 уш.с (1H, NH)	2,35 с (3H, Me), 7,34−7,76 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
3.5г (ДМСО-d6)	1,98 с (3H, Me^{4}), 2,23 с (3H, Me^{7}), 6,93 уш.с (1H, H^{6})	2,42 с (3H, Me), 9,75 уш.с (1H, NH), 10,23 уш.с (1H, NH)	7,62−7,89 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.5д (ДМСО-d6)	1,13 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,00 с (3H, Me^{4}), 3,05–3,14 м (1H, *i*-Pr), 6,98 с (1H, H^{6})	2,45 с (3H, Me), 9,71 уш.с (1H, NH), 10,08 уш.с (1H, NH)	2,35 с (3H, Me), 7,39−7,75 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,2 Гц)
3.5е (ДМСО-d6)	1,10 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,00 с (3H, Me^{4}), 3,04–3,13 м (1H, *i*-Pr), 6,97 с (1H, H^{6})	2,44 с (3H, Me), 9,73 уш.с (1H, NH), 10,20 уш.с (1H, NH)	7,62−7,88 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.5ж (ДМСО-d6)	1,12 д (6H, *i*-Pr, *J* 7,2 Гц), 2,23 с (3H, Me^{7}), 3,02–3,11 м (1H, *i*-Pr), 6,89 уш.с (1H, H^{6})	2,40 с (3H, Me), 9,65 уш.с (1H, NH), 10,09 уш.с (1H, NH)	2,34 с (3H, Me), 7,39−7,75 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
3.5з (ДМСО-d6)	1,10 д (6H, *i*-Pr, *J* 7,2 Гц), 2,24 с (3H, Me^{7}), 3,03–3,12 м (1H, *i*-Pr), 6,87 уш.с (1H, H^{6})	2,42 с (3H, Me), 9,69 уш.с (1H, NH), 10,11 уш.с (1H, NH)	7,60−7,88 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 7,8 Гц)

Окончание приложения Б.4

1	2	3	4
3.5и (ДМСО-d6)	2,00 с (3Н, Me^{6}), 2,08 с (3Н, Me^{4}), 7,07с (1Н, H^{7})	2,42 с (3Н, Me), 9,72 уш.с (1Н, NH), 9.94 уш.с (1Н, NH)	2,34 с (3Н, Me), 7,38−7,78 д.д (4Н, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.5к (ДМСО-d6)	2,00 с (3Н, Me^{6}), 2,08 с (3Н, Me^{4}), 7,08 с (1Н, H^{7})	2,45 с (3Н, Me), 9,75 уш.с (1Н, NH), 10,03 уш.с (1Н, NH)	7,60−7,88 д.д (4Н, 4-ClC_6H_4, *J* 7,8 Гц)

Приложение Б.5

Спектры ЯМР ^{1}H соединений (3.11а–г, 3.12а−л, 3.13а-в−3.15а-в, 3.16а, б – 3.18а, б, 3.21а, б, 3.22а, б)

Номер соединения (растворитель)	Химические сдвиги, δ, м.д.		
	протонов хиноидного или аминофенольного ядра	протонов групп $ArSO_2N{=}C(Me)-$ или $O{=}C(Me)-$	протонов группы $ArSO_2$ (сульфината)
1	2	3	4
3.11а (ДМСО-d_6)	2,14 с (3Н, Me^2), 2,16 с (3Н, Me^3), 7,32 с (1Н, H^5), 9,34 с (1Н, NH), 10,35 с (1Н, ОН)	1,97 с (3Н, Me)	2,39 с (3Н, Me), 7,46−7,78 д.д (4Н, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.11б (ДМСО-d_6)	2,14 с (3Н, Me^2), 2,16 с (3Н, Me^3), 7,30 с (1Н, H^5), 9,31 с (1Н, NH), 10,39 с (1Н, ОН)	1,97 с (3Н, Me)	3,85 с (3Н, MeO), 7,16−7,84 д.д (4Н, 4-$MeOC_6H_4$, *J* 8,4 Гц)
3.11в (ДМСО-d_6)	0,86 д (6Н, 2Me в *i*-Pr^5, *J* 6,9 Гц), 2,16 с (3Н, Me^2), 3,55−3,64 м (1Н, СН в *i*-Pr^5), 7,15 с (1Н, H^3), 9,05 с (1Н, NH), 10,83 уш.с (1Н, ОН)	1,96 с (3Н, Me)	2,40 с (3Н, Me), 7,47−7,74 д.д (4Н, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.11г (ДМСО-d_6)	0,87 д (6Н, 2Me в *i*-Pr^5, *J* 6,0 Гц), 2,17 с (3Н, Me^2), 3,56−3,65 м (1Н, СН в *i*-Pr^5), 7,19 с (1Н, H^3), 9,07 уш.с (1Н, NH), 10,84 уш.с (1Н, ОН)	1,96 с (3Н, Me)	3,85 с (3Н, MeO), 7,16−7,80 д.д (4Н, 4-$MeOC_6H_4$, *J* 8,1 Гц)

Продолжение приложения Б.5

1	2	3	4
3.12а (ДМСО-d_6)	2,08 с (3H, Me^2), 7,51 д (1H, H^3, *J* 1,2 Гц), 8,05 д (1H, H^5, *J* 1,2 Гц), 9,67 с (1H, NH), 10,38 с (1H, OH)	2,37 с (3H, $\underline{Me}C_6H_4N$), 2,47 с (3H, Me), 7,36−7,76 д.д (4H, 4-MeC_6H_4N, *J* 8,1 Гц)	2,37 с (3H, Me), 7,35−7,68 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
3.12б (ДМСО-d_6)	2,05 с (3H, Me^2), 7,53 д (1H, H^3, *J* 1,2 Гц), 7,98 д (1H, H^5, *J* 1,2 Гц), 9,94 уш.с (1H, NH), 10,35 уш.с (1H, OH)	2,37 с (3H, $\underline{Me}C_6H_4N$), 2,46 с (3H, Me), 7,37−7,79 д.д (4H, 4-MeC_6H_4N, *J* 8,1 Гц)	3,82 с (3H, MeO), 7,14−7,79 д.д (4H, 4-$MeOC_6H_4$, *J* 8,4 Гц)
3.12в (ДМСО-d_6)	2,08 с (3H, Me^2), 7,47 д (1H, H^3, *J* 1,5 Гц), 8,04 д (1H, H^5, *J* 1,5 Гц), 9,72 с (1H, NH), 10,52 уш.с (1H, OH)	2,48 с (3H, Me), 7,63−7,88 д.д (4H, 4-ClC_6H_4N, *J* 8,4 Гц)	2,38 с (3H, Me), 7,38−7,68 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.12г (ДМСО-d_6)	2,02 с (3H, Me^2), 2,03 с (3H, Me^3), 7,64 с (1H, H^5), 9,64 с (1H, NH), 10,16 с (1H, OH)	2,35 с (3H, $\underline{Me}C_6H_4N$), 2,46 с (3H, Me), 7,31−7,61 д.д (4H, 4-MeC_6H_4N, *J* 8,1 Гц)	2,38 с (3H, Me), 7,36−7,70 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.12д (ДМСО-d_6)	2,02 с (3H, Me^2), 2,04 с (3H, Me^3), 7,62 с (1H, H^5), 9,62 уш.с (1H, NH), 10,11 с (1H, OH)	2,35 с (3H, $\underline{Me}C_6H_4N$), 2,45 с (3H, Me), 7,32−7,61 д.д (4H, 4-MeC_6H_4N, *J* 9,0 Гц)	3,83 с (3H, MeO), 7,08−7,76 д.д (4H, 4-$MeOC_6H_4$, *J* 9,0 Гц)
3.12е (ДМСО-d_6)	2,04 уш.с (6H, $Me^{2,3}$), 7,64 с (1H, H^5), 9,69 уш.с (1H, NH), 10,42 уш.с (1H, OH)	2,48 с (3H, Me), 7,58−7,74 д.д (4H, 4-ClC_6H_4N, *J* 7,8 Гц)	2,38 с (3H, Me), 7,36−7,67 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)

Продолжение приложения Б.5

1	2	3	4
3.12ж (ДМСО-d_6)	2,02 с (3H, Me^2), 2,04 с (3H, Me^3), 7,63 с (1H, H^5), 9,63 уш. с (1H, NH), 10,23 уш.с (1H, OH)	2,48 с (3H, Me), 7,58−7,74 д.д (4H, 4-ClC_6H_4N, *J* 8,1 Гц)	3,83 с (3H, MeO), 7,08−7,73 д.д (4H, 4-$MeOC_6H_4$, *J* 8,4 Гц)
3.12з (ДМСО-d_6)	2,01 с (3H, Me^5), 2,33 с (3H, Me^3), 6,65 с (1H, H^2), 9,92 с (1H, NH), 10,56 уш.с (1H, OH)	1,42 с (3H, Me), 2,35 с (3H, $\underline{Me}C_6H_4N$), 7,31−7,52 д.д (4H, 4-MeC_6H_4N, *J* 8,1 Гц)	2,38 с (3H, Me), 7,39−7,72 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.12и (ДМСО-d_6)	2,01 с (3H, Me^5), 2,33 с (3H, Me^3), 6,68 с (1H, H^2), 9,84 уш.с (1H, NH), 10,57 уш.с (1H, OH)	2,42 с (3H, Me), 2,35 с (3H, $\underline{Me}C_6H_4N$), 7,29−7,51 д.д (4H, 4-MeC_6H_4N, *J* 8,7 Гц)	3,84 с (3H, MeO), 7,10−7,78 д.д (4H, 4-$MeOC_6H_4$, *J* 8,1 Гц)
3.12к (ДМСО-d_6)	2,00 с (3H, Me^5), 2,34 с (3H, Me^3), 6,67 с (1H, H^2), 10,20 уш.с (1H, NH), 10,86 уш.с (1H, OH)	2,47 с (3H, Me), 7,57−7,70 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)	2,38 с (3H, Me), 7,37−7,64 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,5 Гц)
3.12л (ДМСО-d_6)	2,01 с (3H, Me^5), 2,32 с (3H, Me^3), 6,68 с (1H, H^2), 9,96 уш.с (1H, NH), 10,53 уш.с (1H, OH)	2,45 с (3H, Me), 7,56−7,77 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)	3,84 с (3H, MeO), 7,09−7,62 д.д (4H, 4-$MeOC_6H_4$, *J* 8,7 Гц)
3.13а (ДМСО-d_6)	2,09 с (3H, Me^3), 6,76 с (1H, H^2), 7,75 с (1H, H^5), 10,09 уш.с (1H, NH), 10,85 уш.с (1H, OH)	2,35 с (3H, $\underline{Me}C_6H_4$), 2,47 с (3H, Me), 7,32−7,64 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)	2,37 с (3H, Me), 7,35−7,68 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,7 Гц)

Продолжение приложения Б.5

1	2	3	4
3.13б (ДМСО-d_6)	2,10 с (3H, Me^3), 6,72 с (1H, H^2), 7,76 с (1H, H^5), 10,10 уш.с (1H, NH), 10,80 уш.с (1H, OH)	2,48 с (3H, Me), 7,57−7,74 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)	2,37 с (3H, Me), 7,36−7,65 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.13в (ДМСО-d_6)	2,09 с (3H, Me^3), 6,72 с (1H, H^2), 7,74 с (1H, H^5), 10,10 уш.с (1H, NH), 10,78 уш.с (1H, OH)	2,46 с (3H, Me), 7,59−7,76 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)	3,83 с (3H, MeO), 7,08−7,71 д.д (4H, 4-$MeOC_6H_4$, *J* 8,7 Гц)
3.14а (ДМСО-d_6)	2,37 с (3H, Me^3), 6,75 д (1H, H^6, *J* 8,7 Гц), 7,24 д (1H, H^5, *J* 8,4 Гц), 10,06 уш.с (1H, NH), 10,68 уш.с (1H, OH)	2,39 с (3H, $\underline{Me}C_6H_4$), 2,42 с (3H, Me), 7,29−7,55 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)	2,38 с (3H, Me), 7,34−7,70 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
3.14б (ДМСО-d_6)	2,37 с (3H, Me^3), 6,76 д (1H, H^6, *J* 8,7 Гц), 7,27 д (1H, H^5, *J* 8,4 Гц), 10,31 уш.с (1H, NH), 10,70 уш.с (1H, OH)	2,45 с (3H, Me), 7,58−8,00 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)	2,38 с (3H, Me), 7,36−7,65 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.14в (ДМСО-d_6)	2,37 с (3H, Me^3), 6,79 д (1H, H^6, *J* 8,7 Гц), 7,29 д (1H, H^5, *J* 8,1 Гц), 10,25 уш.с (1H, NH), 10,69 уш.с (1H, OH)	2,46 с (3H, Me), 7,59−7,98 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)	3,83 с (3H, MeO), 7,08−7,71 д.д (4H, 4-$MeOC_6H_4$, *J* 8,7 Гц)
3.15а (ДМСО-d_6)	2,35 с (3H, Me^3), 6,61 уш.с (1H, H^2), 7,12 уш.с (1H, H^6), 9,56 уш.с (1H, NH), 10,85 уш.с (1H, OH)	2,38 с (3H, $\underline{Me}C_6H_4$), 2,71 с (3H, Me), 7,32−7,63 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)	2,38 с (3H, Me), 7,46−7,87 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,7 Гц)

Продолжение приложения Б.5

1	2	3	4
3.15б (ДМСО-d_6)	2,37 с (3H, Me^3), 6,62 уш.с (1H, H^2), 7,09 уш.с (1H, H^6), 9,60 уш.с (1H, NH), 10,86 уш.с (1H, OH)	2,71 с (3H, Me), 7,58−8,00 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)	2,38 с (3H, Me), 7,57−7,99 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.15в (ДМСО-d_6)	2,37 с (3H, Me^3), 6,62 уш.с (1H, H^2), 7,09 уш.с (1H, H^6), 9,60 уш.с (1H, NH), 10,78 уш.с (1H, OH)	2,71 с (3H, Me), 7,59−7,76 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)	3,82 с (3H, MeO), 7,47−7,99 д.д (4H, 4-$MeOC_6H_4$, *J* 8,7 Гц)
3.16а (ДМСО-d_6)	1,97 с (6H, $Me^{2,6}$), 7,30 с (2H, $H^{3,5}$), 10,40 уш.с (1H, NH)	2,38 (3H, $\underline{Me}C_6H_4$), 2,45 с (3H, Me), 7,53−7,86 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)	2,45 с (3H, Me), 7,38−7,74 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,5 Гц)
3.16б (ДМСО-d_6)	1,97 с (6H, $Me^{2,6}$), 7,27 с (2H, $H^{3,5}$), 10,49 уш.с (1H, NH)	2,45 с (3H, Me), 7,65−7,86 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)	2,47 с (3H, Me), 7,53−7,86 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.17а (ДМСО-d_6)	1,99 с (6H, $Me^{2,6}$), 7,31 с (2H, $H^{3,5}$), 9,92 с (1H, NH)	2,02 с (3H, Me)	2,44 с (3H, Me), 7,52−7,85 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 6,3 Гц)
3.17б (ДМСО-d_6)	2,01 с (6H, $Me^{2,6}$), 7,32 с (2H, $H^{3,5}$), 9,93 с (1H, NH)	2,03 с (3H, Me)	7,79−7,99 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 6,3 Гц)
3.18а (ДМСО-d_6)	1,98 с (3H, Me^2), 2,20 с (3H, Me^6), 7,37 с (1H, H^5), 8,78 уш.с (1H, NH), 9,62 с (1H, OH)	2,30 с (3H, Me)	2,37 с (3H, Me), 7,39−7,68 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)

Окончание приложения Б.5

1	2	3	4
3.18б (ДМСО-d_6)	1,96 с (3H, Me^{2}), 2,21 с (3H, Me^{6}), 7,38 с (1H, H^{5}), 8,88 уш.с (1H, NH), 9,51 с (1H, OH)	2,34 с (3H, Me)	7,66−7,81 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 6,9 Гц)
3.21а (ДМСО-d_6)	2,09 с (6H, $Me^{2,6}$), 6,58 уш.с (2H, $H^{3,5}$), 9,50 уш.с (1H, OH)	–	2,37 с (3H, Me), 7,39−7,70 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,5 Гц)
3.21б (ДМСО-d_6)	2,07 с (6H, $Me^{2,6}$), 6,62 уш.с (2H, $H^{3,5}$), 9,82 уш.с (1H, OH)	–	7,39−7,57 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.22а (ДМСО-d_6)	0,98 д (12H, 4Me в *i*-$Pr^{2,6}$, *J* 5,1 Гц), 3,16−3,23 м (2H, CH в *i*-$Pr^{2,6}$), 6,44 с (2H, $H^{3,5}$), 8,32 с (1H, OH)	–	2,40 с (3H, Me), 7,45−7,67 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 6,3 Гц)
3.22б (ДМСО-d_6)	0,99 д (12H, 4Me в *i*-$Pr^{2,6}$, *J* 5,1 Гц), 3,17−3,24 м (2H, CH в *i*-$Pr^{2,6}$), 6,47 с (2H, $H^{3,5}$), 8,38 уш.с (1H, OH)	–	7,38−7,56 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 6,3 Гц)

Приложение Б.6

Спектры ЯМР ^{1}H соединений (3.25а–в, 3.26а−в, 3.27, 3.31–3.33, 3.36а–в–3.39а–в)

Номер соединения (растворитель)	Химические сдвиги, δ, м.д.		
	протонов хиноидного или аминофенольного ядра	протонов групп NH, OH	протонов групп Ar или (CO)Me
1	2	3	4
3.25а (ДМСО-d_6)	6,89 д (1H, H^6, $J_{5,6}$ 8,7 Гц), 7,20–7,23 д.д (1H, H^5, $J_{3,5}$ 1,2 Гц), 7,68 д (1H, H^3, J 2,7 Гц)	9,82 с (1H, OH), 9,85 с (1H, NH)	1,99 с (3H, Me)
3.25б (ДМСО-d_6)	6,96 д (1H, H^6, J 9,0 Гц), 7,48–7,52 д.д (1H, H^5, $J_{5,6}$ 9,0 Гц), 7,84 д (1H, H^3, $J_{3,5}$ 2,4 Гц)	10,10 с (1H, OH), 10,24 с (1H, NH)	7,30–7,97 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, J 8,7 Гц)
3.25в (ДМСО-d_6)	6,96 д (1H, H^6, J 8,4 Гц), 7,50–7,53 д.д (1H, H^5, $J_{5,6}$ 9,0 Гц), 7,86 д (1H, H^3, $J_{3,5}$ 2,7 Гц)	10,08 с (1H, OH), 10,47 с (1H, NH)	8,17–8,37 д.д (4H, 4-$NO_2C_6H_4$, J 9,0 Гц)
3.26а (ДМСО-d_6)	6,69–6,72 д.д (1H, H^6, J 2,4 Гц), 6,84 д (1H, H^2, $J_{2,6}$ 1,5 Гц), 7,29 д (1H, H^5, $J_{5,6}$ 8,4 Гц)	9,32 с (1H, OH), 9,78 с (1H, NH)	2,01 с (3H, Me)
3.26б (ДМСО-d_6)	6,77–6,80 д.д (1H, H^6, J 2,4 Гц), 6,93 к (1H, H^2, J 2,4 Гц), 7,29 д (1H, H^5, J 9,0 Гц)	9,94 с (1H, OH), 9,98 с (1H, NH)	7,60–7,99 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, J 8,4 Гц)
3.26в (ДМСО-d_6)	6,78–6,82 д.д (1H, H^6, J 2,1 Гц), 6,94 к (1H, H^2, J 2,4 Гц), 7,32 д (1H, H^5, $J_{5,6}$ 8,7 Гц)	9,98 с (1H, OH), 10,25 с (1H, NH)	8,19–8,38 д.д (4H, 4-$NO_2C_6H_4$, J 9.0 Гц)

Продолжение приложения Б.6

1	2	3	4
3.27 (ДМСО-d_6)	2,00 с (3H, Me^2), 7,17 к (1H, H^3, *J* 2,1 Гц), 7,57 к (1H, H^5, *J* 2,1 Гц)	8,34 с (1H, NH), 9,91 с (1H, OH)	2,17 с (3H, Me)
3.31 (ДМСО-d_6)	2,01 с (3H, Me^3), 6,81 с (1H, H^2), 7,28 с (1H, H^5)	8,34 с (1H, NH), 9,25 с (1H, OH)	2,08 с (3H, Me)
3.32 (ДМСО-d_6)	2,01 с (3H, Me^3), 6,81 д (1H, H^6, *J* 7,8 Гц), 6,98 д (1H, H^5, *J* 8,4 Гц)	9,14 уш.с (1H, NH), 9,41 уш.с (1H, OH)	2,15 с (3H, Me)
3.33 (ДМСО-d_6)	2,02 с (3H, Me^3), 7,46 с (1H, H^5)	9,50 с (1H, NH), 9,71 уш.с (1H, OH)	2,19 с (3H, Me)
3.36а (ДМСО-d_6)	2,12 с (3H, Me^2), 2,14 с (3H, Me^5), 6,92 с (1H, H^3)	8,88 уш.с (1H, NH), 9,32 с (1H, OH)	2,41 с (3H, Me)
3.36б (ДМСО-d_6)	1,14 д (6H, 6-$CHMe_2$, *J* 7,0 Гц), 1,99 с (3H, Me^3), 3,18–3,28 м (1H, 6-$CHMe_2$), 6,93 с (1H, H^5)	8,86 уш.с (1H, NH), 9,39 с (1H, OH)	2,11 с (3H, Me)
3.36в (ДМСО-d_6)	1,27 д (6H, 5-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 1,98 с (3H, Me^2), 3,26–3,37 м (1H, 5-$CHMe_2$), 6,77 с (1H, H^3)	8,87 уш.с (1H, NH), 9,22 с (1H, OH)	2,13 с (3H, Me)
3.37а (ДМСО-d_6)	1,99 с (3H, Me^2), 2,16 с (3H, Me^5), 6,94 с (1H, H^3)	8,81 с (1H, NH), 9,32 уш.с (1H, OH)	2,17 с (3H, Me)
3.37б (ДМСО-d_6)	1,13 д (6H, 6-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 1,99 с (3H, Me^3), 3,20–3,29 м (1H, 6-$CHMe_2$), 6,96 с (1H, H^5)	8,86 уш.с (1H, NH), 9,39 уш.с (1H, OH)	2,15 с (3H, Me)

Окончание приложения Б.6

1	2	3	4
3.37в (ДМСО-d_6)	1,25 д (6H, 5-CHMe_2, *J* 6,9 Гц), 1,98 с (3H, Me^2), 3,43–3,48 м (1H, 5-CHMe_2), 6,79 с (1H, H^3)	8,81 с (1H, NH), 9,19 уш.с (1H, OH)	2,15 с (3H, Me)
3.38а ($CDCl_3$)	2,08 д (3H, Me^2, *J* 1,5 Гц), 2,30 с (3H, Me^5), 6,71 к (1H, H^3, *J* 1,2 Гц)	–	2,32 с (3H, Me)
3.38б ($CDCl_3$)	1,21 д (6H, 6-CHMe_2, *J* 7,2 Гц), 2,17 с (3H, Me^3), 3,21–3,30 м (1H, 6-CHMe_2), 6,52 д (1H, H^5, *J* 1,2 Гц)	–	2,23 с (3H, Me)
3.38в ($CDCl_3$)	1,37 д (6H, 5-CHMe_2, *J* 7,2 Гц), 2,05 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 3,60–3,70 м (1H, 5-CHMe_2), 6,66 к (1H, H^3, *J* 1,2 Гц)	–	2,31 с (3H, Me)
3.39а ($CDCl_3$)	2,09 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2,32 с (3H, Me^5), 6,69 к (1H, H^3, *J* 1,8 Гц)	–	2,34 с (3H, Me)
3.39б ($CDCl_3$)	1,12 д (6H, 6-CHMe_2, *J* 6,9 Гц), 2,32 с (3H, Me^3), 3,05–3,14 м (1H, 6-CHMe_2), 6,58 д (1H, H^5, *J* 1,2 Гц)	–	2,34 с (3H, Me)
3.39в ($CDCl_3$)	1,38 д (6H, 5-CH$\underline{Me}_2$, *J* 7,2 Гц), 2,07 д (3H, Me^2, *J* 1,5 Гц), 3,61–3,70 м (1H, 5-C$\underline{H}Me_2$), 6,64 к (1H, H^3, *J* 1,2 Гц)	–	2,31 с (3H, Me)

Приложение Б.7

Спектры ЯМР ^{1}H соединений (3.40в, г, 3.41г−е, 3.42а–е, 3.43а–е)

Номер соединения (раствори-тель)	Химические сдвиги, δ, м.д.		
	протонов хиноидного или аминофенольного ядра	протонов групп C(Me)=N^2–, NH, OH	протонов групп $ArSO_2$
1	2	3	4
3.40в (ДМСО-d_6)	1,07 д (6H, 6-CHMe_2, *J* 6,9 Гц), 2,07 с (3H, Me^3), 3,16–3,25 м (1H, 6-CHMe_2), 6,89 с (1H, H^5)	2,44 с (3H, Me), 9,11 с (1H, OH), 10,11 с (1H, NH)	2,35 с (3H, Me), 7,29−7,58 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.40г (ДМСО-d_6)	1,04 д (6H, 6-CHMe_2, *J* 6,6 Гц), 2,06 с (3H, Me^3), 3,17–3,24 м (1H, 6-CHMe_2), 6,88 с (1H, H^5)	2,44 с (3H, Me), 9,06 уш. с (1H, OH), 10,15 уш. с (1H, NH)	7,57−7,71 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
3.41г (ДМСО-d_6)	E-изомер (73%): 1,04 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,10 с (3H, Me^3), 3,16–3,25 м (1H, *i*-Pr), 6,92 с (1H, H^5)	2,45 с (3H, Me), 8,93 с (1H, OH), 10,17 с (1H, NH)	7,57–7,71 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
	Z-изомер (27%): 0,98 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,02 с (3H, Me^3), 3,16–3,26 м (1H, *i*-Pr), 7,02 с (1H, H^5)	2,73 уш.с (3H, Me), 9,00 с (1H, OH), 10,55 с (1H, NH)	7,59–7,74 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.41д (ДМСО-d_6)	E-изомер (88%): 1,18 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,3 Гц), 2,16 с (3H, Me^2), 3,26–3,35 м (1H, *i*-Pr), 6,81 с (1H, H^3)	2,37 с (3H, Me), 9,01 с (1H, NH), 9,92 с (1H, OH)	2,34 с (3H, Me), 7,29–7,54 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
	Z-изомер (12%): 1,03 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 1,97 с (3H, Me^2), 3,26–3,35 м (1H, *i*-Pr), 6,95 с (1H, H^3)	2,72 с (3H, Me), 9,18 с (1H, NH), 10,13 с (1H, OH)	2,34 с (3H, Me), 7,37–7,74 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)

Продолжение приложения Б.7

1	2	3	4
3.41е (ДМСО-d_6)	Е-изомер (90%): 1,19 д (6Н, *i*-Pr, *J* 7,2 Гц), 2,13 с (3Н, Me^2), 3,16–3,29 м (1Н, *i*-Pr), 6,78 с (1Н, H^3)	2,40 с (3Н, Me), 9,09 с (1Н, NH), 10,08 с (1Н, OH)	7,57–7,67 д.д (4Н, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
	Z-изомер (10%): 1,00 д (6Н, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,00 с (3Н, Me^2), 3,16–3,29 м (1Н, *i*-Pr), 6,93 с (1Н, H^3)	2,72 с (3Н, Me), 9,28 с (1Н, NH), 10,27 с (1Н, OH)	7,64–7,87 д.д (4Н, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.42а ($CDCl_3$)	Е-изомер (77%): 2,09 уш.с (3Н, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2,26 с (3Н, Me^5, *J* 1,5 Гц), 6,53 к (1Н, H^3, *J* 0,9 Гц)	2,28 с (3Н, Me)	2,43 с (3Н, Me), 7,30–7,77 д.д (4Н, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
	Z-изомер (23%): 2,08 уш.с (3Н, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2,26 с (3Н, Me^5, *J* 1,5 Гц), 6,74 к (1Н, H^3, *J* 0,9 Гц)	2,70 уш.с (3Н, Me)	2,43 с (3Н, Me), 7,32–7,87 д.д (4Н, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.42б ($CDCl_3$)	Е-изомер (76%): 2,12 уш.с (3Н, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2,28 с (3Н, Me^5, *J* 1,5 Гц), 6,56 к (1Н, H^3, *J* 0,9 Гц)	2,30 с (3Н, Me)	7,49–7,85 д.д (4Н, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
	Z-изомер (24%): 2,28 с (3Н, Me^5, *J* 1,5 Гц), 2,11 уш.с (3Н, Me^2, *J* 1,2 Гц), 6,74 к (1Н, H^3, *J* 0,9 Гц)	2,72 уш.с (3Н, Me)	7,50–7,92 д.д (4Н, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
3.42в ($CDCl_3$)	Е-изомер (76%): 1,15 д (6Н, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,25 с (3Н, Me^3), 3,06–3,15 м (1Н, *i*-Pr), 6,44 уш.с (1Н, H^5)	2,28 с (3Н, Me)	2,42 с (3Н, Me), 7,29–7,77 д.д (4Н, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)

Продолжение приложения Б.7

1	2	3	4
3.42в ($CDCl_3$)	Z-изомер (24%): 1,07 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,25 с (3H, Me^3), 3,06–3,15 м (1H, *i*-Pr), 6,66 уш.с (1H, H^5)	2,72 уш.с (3H, Me)	2,42 с (3H, Me), 7,30–7,89 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
3.42г ($CDCl_3$)	E-изомер (78%): 1,16 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,27 с (3H, Me^3), 3,07–3,18 м (1H, *i*-Pr), 6,46 уш.с (1H, H^5)	2,31 с (3H, Me)	7,49–7,84 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
	Z-изомер (22%): 1,09 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,3 Гц), 2,27 с (3H, Me^3), 3,07–3,18 м (1H, *i*-Pr), 6,66 уш.с (1H, H^5)	2,74 уш.с (3H, Me)	7,49–7,91 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.42д ($CDCl_3$)	E-изомер (78%): 1,42 д (6H, *i*-Pr, *J* 7,2 Гц), 2,06 уш.с (3H, Me^2), 3,58–3,68 м (1H, *i*-Pr), 6,49 уш.с (1H, H^3)	2,28 с (3H, Me)	2,42 с (3H, Me), 7,30–7,80 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
	Z-изомер (22%): 1,33 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,0 Гц), 2,06 уш.с (3H, Me^2), 3,58–3,68 м (1H, *i*-Pr), 6,70 уш.с (1H, H^3)	2,69 уш.с (3H, Me)	2,42 с (3H, Me), 7,34–7,87 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.42е ($CDCl_3$)	E-изомер (84%): 1,42 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,10 уш.с (3H, Me^2), 3,59–3,68 м (1H, *i*-Pr), 6,51 уш.с (1H, H^3)	2,30 с (3H, Me)	7,49–7,87 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
	Z-изомер (16%): 1,35 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,3 Гц), 2,10 уш.с (3H, Me^2), 3,59–3,68 м (1H, *i*-Pr), 6,70 уш.с (1H, H^3)	2,71 уш.с (3H, Me)	7,49–7,87 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)

Продолжение приложения Б.7

1	2	3	4
3.43а ($CDCl_3$)	E-изомер (76%): 2,11 уш.с (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2,30 с (3H, Me^5, *J* 1,5 Гц), 6,52 к (1H, H^3, *J* 0,9 Гц)	2,29 с (3H, Me)	2,43 с (3H, Me), 7,30–7,77 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
	Z-изомер (24%): 2,10 уш.с (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2,30 с (3H, Me^5, *J* 1,5 Гц), 6,73 к (1H, H^3, *J* 0,9 Гц)	2,70 с (3H, Me)	2,43 с (3H, Me), 7,33–7,88 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,5 Гц)
3.43б ($CDCl_3$)	E-изомер (75%): 2,13 уш.с (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2,32 с (3H, Me^5, *J* 1,5 Гц), 6,55 к (1H, H^3, *J* 0,9 Гц)	2,30 с (3H, Me)	7,50–7,85 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
	Z-изомер (25%): 2,12 уш.с (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2,32 с (3H, Me^5, *J* 1,5 Гц), 6,73 к (1H, H^3, *J* 0,9 Гц)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,51–7,91 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
3.43в ($CDCl_3$)	E-изомер (77%): 1,16 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,29 с (3H, Me^3), 3,06–3,15 м (1H, *i*-Pr), 6,43 уш.с (1H, H^5)	2,29 с (3H, Me)	2,42 с (3H, Me), 7,29–7,77 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
	Z-изомер (23%): 1,07 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,29 с (3H, Me^3), 3,06–3,15 м (1H, *i*-Pr), 6,65 уш.с (1H, H^5)	2,72 уш.с (3H, Me)	2,42 с (3H, Me), 7,30–7,86 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
3.43г ($CDCl_3$)	E-изомер (77%): 1,16 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,32 с (3H, Me^3), 3,08–3,18 м (1H, *i*-Pr), 6,45 уш.с (1H, H^5)	2,32 с (3H, Me)	7,50–7,85 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)

Окончание приложения Б.7

1	2	3	4
3.43г ($CDCl_3$)	Z-изомер (23%): 1,10 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,3 Гц), 2,32 с (3H, Me^3), 3,08–3,18 м (1H, *i*-Pr), 6,65 уш.с (1H, H^5)	2,74 уш.с (3H, Me)	7,50–7,89 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
3.43д ($CDCl_3$)	E-изомер (83%): 1,22 д (6H, *i*-Pr, *J* 7,2 Гц), 2,01 с (3H, Me^2), 3,58–3,68 м (1H, *i*-Pr), 6,50 уш.с (1H, H^3)	2,29 с (3H, Me)	2,42 с (3H, Me), 7,30–7,78 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
	Z-изомер (17%): 1,15 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,0 Гц), 2,01 с (3H, Me^2), 3,58–3,68 м (1H, *i*-Pr), 6,69 уш.с (1H, H^3)	2,70 уш.с (3H, Me)	2,42 с (3H, Me), 7,34–7,87 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.43е ($CDCl_3$)	E-изомер (68%): 1,43 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,01 с (3H, Me^2), 3,61–3,73 м (1H, *i*-Pr), 6,50 уш.с (1H, H^3)	2,30 с (3H, Me)	7,49–7,78 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
	Z-изомер (32%): 1,34 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,3 Гц), 2,01 уш.с (3H, Me^2), 3,61–3,73 м (1H, *i*-Pr), 6,68 уш.с (1H, H^3)	2,70 уш.с (3H, Me)	7,49–7,87 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)

Приложение Б.8

Спектры ЯМР ^{1}H соединений (3.46а–и, 3.47а−и, 3.49а, б, 3.51а, б, 3.54а, б, 3.55а, б, 3.58а, б, 3.59а, б)

Номер соединения (растворитель)	Химические сдвиги, δ, м.д.		
	протонов хиноидного или аминофенольного ядра	протонов групп C(Ph)=N^2–, NH, OH	протонов групп $ArSO_2$
1	2	3	4
3.46а ($CDCl_3$)	2,14 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2,37 с (3H, Me^5), 6,48 к (1H, H^3, *J* 1,8 Гц)	7,43–7,98 м (5H, Ph)	7,43–7,98 м (5H, Ph)
3.46б ($CDCl_3$)	2,00 д (3H, Me^2, *J* 1,8 Гц), 2,38 с (3H, Me^5), 6,45 к (1H, H^3, *J* 1,5 Гц)	7,42–7,79 м (5H, Ph)	2,43 с (3H, Me), 7,31–7,84 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.46в ($CDCl_3$)	2,03 д (3H, Me^2, *J* 1,5 Гц), 2,10 с (3H, Me^5), 2,40 с (3H, 2-Me), 6,48 к (1H, H^3, *J* 1,5 Гц)	7,44–7,78 м (5H, Ph)	7,48–7,92 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
3.46г ($CDCl_3$)	1,04 д (6H, 6-CH<u>Me</u>$_2$, *J* 20,4 Гц), 2,35 с (3H, Me^3), 2,99–3,08 м (1H, 6-C<u>H</u>Me$_2$), 6,41 с (1H, H^5)	7,43–7,97 м (5H, Ph)	7,43–7,97 м (5H, Ph)
3.46д ($CDCl_3$)	1,03 д (6H, 6-CH<u>Me</u>$_2$, *J* 22,8 Гц), 2,36 с (3H, Me^3), 2,96–3,07 м (1H, 6-C<u>H</u>Me$_2$), 6,39 с (1H, H^5)	7,42–7,79 м (5H, Ph)	2,43 с (3H, Me), 7,30–7,84 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.46е ($CDCl_3$)	1,05 д (6H, 6-CHMe$_2$, *J* 18,3 Гц), 2,39 с (3H, Me^3), 3,00–3,10 м (1H, 6-CHMe$_2$), 6,41 с (1H, H^5)	7,44–7,79 м (5H, Ph)	7,47–7,92 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)

Продолжение приложения Б.8

1	2	3	4
3.46ж ($CDCl_3$)	1,52 д (6H, 5-$CHMe_2$, *J* 7,2 Гц), 1,98 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 3,72–3,82 м (1H, 5-$CHMe_2$), 6,42 к (1H, H^3, *J* 1,2 Гц)	7,44–8,02 м (5H, Ph)	7,44–8,02 м (5H, Ph)
3.46з ($CDCl_3$)	1,52 д (6H, 5-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 1.96 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 3,72–3,82 м (1H, 5-$CHMe_2$), 6,38 к (1H, H^3, *J* 1,2 Гц)	7,43–7,78 м (5H, Ph)	2,43 с (3H, Me), 7,31–7,88 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
3.46и ($CDCl_3$)	1,52 д (6H, 5-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,00 д (3H, Me^2, *J* 1,8 Гц), 3,72–3,82 м (1H, 5-$CHMe_2$), 6,43 к (1H, H^3, *J* 1,8 Гц)	7,44–7,77 м (5H, Ph)	7,68–7,88 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.47а ($CDCl_3$)	2,02 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 2,41 с (3H, Me^5), 6,47 к (1H, H^3, *J* 1,5 Гц)	7,43–7,97 м (5H, Ph)	7,43–7,97 м (5H, Ph)
3.47б ($CDCl_3$)	2,00 д (3H, Me^2, *J* 1,5 Гц), 2,41 с (3H, Me^5), 6,43 к (1H, H^3, *J* 1,8 Гц)	7,43–7,78 м (5H, Ph)	2.43 с (3H, Me), 7.31–7.84 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8.1 Гц)
3.47в ($CDCl_3$)	2,04 д (3H, Me^2, *J* 1,5 Гц), 2,44 с (3H, Me^5), 6,47 к (1H, H^3, *J* 1,5 Гц)	7,44–7,78 м (5H, Ph)	7,50–7,92 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.47г ($CDCl_3$)	1,04 д (6H, 6-$CHMe_2$, *J* 10,2 Гц), 2,40 с (3H, Me^3), 2,99–3,09 м (1H, 6-$CHMe_2$), 6,40 к (1H, H^5, *J* 0,9 Гц)	7,43–7,97 м (5H, Ph)	7,43–7,97 м (5H, Ph)

Продолжение приложения Б.8

1	2	3	4
3.47д ($CDCl_3$)	1,03 д (6H, 6-$CHMe_2$, *J* 18,6 Гц), 2,41 с (3H, Me^3), 2,99–3,08 м (1H, 6-$CHMe_2$), 6,38 к (1H, H^5, *J* 1,2 Гц)	7,42–7,78 м (5H, Ph)	2,43 с (3H, Me), 7,31–7,84 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.47е ($CDCl_3$)	1,04 д (6H, 6-$CHMe_2$, *J* 10,5 Гц), 2,43 с (3H, Me^3), 3,01–3,10 м (1H, 6-$CHMe_2$), 6,40 к (1H, H^5, *J* 1,2 Гц)	7,43–7,78 м (5H, Ph)	7,50–7,92 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
3.47ж ($CDCl_3$)	1,52–1,56 д.д (6H, 5-$CHMe_2$, *J* 7,5 Гц), 1,98 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 3,74–3,84 м (1H, 5-$CHMe_2$), 6,40 к (1H, H^3, *J* 0,9 Гц)	7,44–8,02 м (5H, Ph)	7,44–8,02 м (5H, Ph)
3.47з ($CDCl_3$)	1,52–1,56 д.д (6H, 5-$CHMe_2$, *J* 9,6 Гц), 1,96 д (3H, Me^2, *J* 1,2 Гц), 3,74–3,83 м (1H, 5-$CHMe_2$), 6,38 к (1H, H^3, *J* 1,2 Гц)	7,43–7,78 м (5H, Ph)	2,42 с (3H, Me), 7,47–7,88 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.47и ($CDCl_3$)	1,47–1,51 д.д (6H, 5-$CHMe_2$, *J* 10,5 Гц), 2,00 д (3H, Me^2, *J* 1,6 Гц), 3,73–3,84 м (1H, 5-$CHMe_2$), 6,42 к (1H, H^3, *J* 1,5 Гц)	7,44–7,77 м (5H, Ph)	7,49–7,94 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.49а ($CDCl_3$)	1,99 д (3H, Me^6, *J* 1,5 Гц), 2,29 с (3H, Me^2), 6,54 к (1H, H^5, *J* 1,8 Гц)	7,41–7,82 м (5H, Ph)	2,42 с (3H, Me), 7,30–7,87 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)

Продолжение приложения Б.8

1	2	3	4
3.49б ($CDCl_3$)	2,02 д (3H, Me^6, *J* 1,5 Гц), 2,30 с (3H, Me^2), 6,56 к (1H, H^5, *J* 1,8 Гц)	7,42–7,81 м (5H, Ph)	7,50–7,94 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.51а ($CDCl_3$)	2,10 с (3H, Me^2), 2,24 с (3H, Me^6)	7,42–7,79 м (5H, Ph)	2,42 с (3H, Me), 7,29–7,87 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
3.51б ($CDCl_3$)	2,26 с (6H, $Me^{2,6}$)	7,43–7,79 м (5H, Ph)	7,47–7,91 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
3.54а ($CDCl_3$)	2,10 д (3H, Me^3, *J* 0,9 Гц), 2,25 с (3H, Me^5), 6,61 к (1H, H^2, *J* 1,2 Гц)	7,44–7,76 м (5H, Ph)	2,44 с (3H, Me), 7,32–7,84 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.54б ($CDCl_3$)	2,11 д (3H, Me^3, *J* 1,2 Гц), 2,29 с (3H, Me^5), 6,63 к (1H, H^2, *J* 1,2 Гц)	7,45–7,76 м (5H, Ph)	7,67–7,86 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.55а ($CDCl_3$)	2,09 д (3H, Me^3, *J* 1,2 Гц), 2,30 с (3H, Me^5), 6,65 к (1H, H^2, *J* 1,2 Гц)	7,44–7,77 м (5H, Ph)	2,44 с (3H, Me), 7,32–7,85 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
3.55б ($CDCl_3$)	2,10 д (3H, Me^3, *J* 1,2 Гц), 2,31 с (3H, Me^5), 6,63 к (1H, H^2, *J* 1,2 Гц)	7,45–7,76 м (5H, Ph)	7,66–7,85 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
3.58а ($CDCl_3$)	2,26 с (6H, $Me^{3,5}$)	7,44–7,76 м (5H, Ph)	2,44 с (3H, Me), 7,32–7,84 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)

Окончание приложения Б.8

1	2	3	4
3.58б ($CDCl_3$)	2,29 с (6H, $Me^{3,5}$)	7,46–7,75 м (5H, Ph)	7,69–7,86 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.59а ($CDCl_3$)	2,30 с (6H, $Me^{3,5}$)	7,44–7,76 м (5H, Ph)	2,44 с (3H, Me), 7,32–7,84 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.59б ($CDCl_3$)	2,34 с (6H, $Me^{3,5}$)	7,46–7,76 м (5H, Ph)	7,52–7,92 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)

Приложение Б.9

Спектры ЯМР ^{1}H хинонмоноиминов (3.66, 3.67, 3.70, 3.71, 3.73, 3.80, 3.81), аминофенолов(3.60–3.62, 3.64, 3.65, 3.68, 3.69, 3.72, 3.76–3.79) и циклогексеновых структур (3.63, 3.74, 3.75)

Номер соединения (раствори-тель)	Химический сдвиг, δ, м.д., КССВ, *J*, Гц		
	протонов хиноидного, аминофенольного и циклогексенового ядра	протонов группы O=C(Me)	протонов групп NH, OH
1	2	3	4
3.60 (ДМСО-d_6)	2,03 с (3H, Me^2), 7,24 с (1H, H^3)	2,18 с (3H, Me)	9,49 с (1H, NH), 10,14 с (1H, OH)
3.61 (ДМСО-d_6)	2,01 с (3H, Me^2), 7,20 с (1H, H^3)	2,19 с (3H, Me)	9,48 с (1H, NH), 9,79с (1H, OH)
3.62 (ДМСО-d_6)	2,03 с (3H, Me^2), 7,50 с (1H, H^3)	2,35 с (3H, Me)	9,44 с (1H, NH), 9,76с (1H, OH)
3.63 ($CDCl_3$)	2,13 с (3H, Me^6), 5,18 с (1H, H^5)	2,38 с (3H, Me)	–
3.64 (ДМСО-d_6)	2,03 с (3H, Me^3), 7,29 с (1H, H^5)	2,16 с (3H, Me)	9,51 с (1H, NH), 9,76 с (1H, OH)
3.65 (ДМСО-d_6)	2,02 с (3H, Me^3), 7,45 с (1H, H^5)	2,19 с (3H, Me)	9,50 с (1H, NH), 9,71 с (1H, OH)
3.66 ($CDCl_3$)	1,56 с (3H, Me^3), 7,11 с (1H, H^5)	2,34 с (3H, Me)	–
3.67 ($CDCl_3$)	2,33 с (3H, Me^3), 7,37 с (1H, H^5)	2,37 с (3H, Me)	–

Продолжение приложения Б.9

1	2	3	4
3.68 (ДМСО-d_6)	2,12 с (3H, Me^2), 2,14 с (3H, Me^5), 6,92 с (1H, H^3)	2,41 с (3H, Me)	8,88 уш.с (1H, NH), 9,32 с (1H, OH)
3.69 (ДМСО-d_6)	2,00 с (3H, Me^2), 2,11 с (3H, Me^5), 6,94 с (1H, H^3)	2,29 с (3H, Me)	9,37 уш.с (1H, NH), 9,59 уш. с (1H, OH)
3.70 ($CDCl_3$)	2,08 д (3H, Me^2, *J* 1,5 Гц), 2,29 д (3H, Me^5, *J* 1,5 Гц), 6,71 к (1H, H^3, *J* 1,2 Гц)	2,32 с (3H, Me)	–
3.71 ($CDCl_3$)	2,03 д (3H, Me^2, *J* 1,5 Гц), 2,11 д (3H, Me^5, *J* 1,5 Гц), 6,81 к (1H, H^3, *J* 1,2 Гц)	2,26 с (3H, Me)	–
3.72 (ДМСО-d_6)	1,14 д (6H, 6-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,00 с (3H, Me^3), 3,18–3,27 м (1H, 6-$CHMe_2$), 6,93 с (1H, H^5)	2,11 с (3H, Me)	8,80 уш.с (1H, NH), 9,40 уш. с (1H, OH)
3.73 ($CDCl_3$)	1,13 д (6H, 6-$CHMe_2$, *J* 7,0 Гц), 2,00 с (3H, Me^3), 3,20–3,29 м (1H, 6-$CHMe_2$), 6,96 с (1H, H^5)	2,15 с (3H, Me)	–
3.74 ($CDCl_3$)	1,09 д (6H, 6-$CHMe_2$, *J* 7,0 Гц), 1,80 с (3H, Me^3), 2,92–3,03 м (1H, 6-$CHMe_2$), 6,68 с (1H, H^5)	2,11 с (3H, Me)	–
3.75 ($CDCl_3$)	1,89 с (3H, Me^6), 2,25 с (3H, Me^2), 4,91 с (1H, H^5)	2,37 с (3H, Me)	–
3.76 (ДМСО-d_6)	2,00 с (3H, Me^6), 2,13 с (3H, Me^2), 7,01 с (1H, H^5)	2,28 с (3H, Me)	8,96 уш. с (1H, OH), 9,29 с (1H, NH)
3.77 (ДМСО-d_6)	2,05 с (3H, Me^6), 2,18 с (3H, Me^2)	2,41 с (3H, Me)	9,50 уш. с (1H, OH), 9,91 уш. с (1H, NH)

Окончание приложения Б.9

1	2	3	4
3.78 (ДМСО-d_6)	2,04 с (3H, Me^5), 2,14 с (3H, Me^3)	2,22 с (3H, Me)	9,43 с (1H, NH), 9,83 уш. с (1H, OH)
3.79 (ДМСО-d_6)	2,05 с (3H, Me^5), 2,19 с (3H, Me^3)	2,27 с (3H, Me)	8,67 уш. с (1H, NH), 9,54 с (1H, OH)
3.80 ($CDCl_3$)	2,29 с (6H, $Me^{3,5}$)	2,39 с (3H, Me)	–
3.81 ($CDCl_3$)	2,34 с (6H, $Me^{3,5}$)	2,38 с (3H, Me)	–

Приложение Б.10

Спектры ЯМР ^{1}H 6-гидрокси-2-метил(арил)-1,3-бензоксазолов (3.89а, б, 3.90а, б, е, 3.91а, б, 3.92б, в, е, 3.94а–д, ж, 3.95а–д, ж, 3.97а, б)

Номер соединения (растворитель)	Химический сдвиг, δ, м.д., КССВ, *J*, Гц		
	протонов ядра бензоксазола	протонов группы Ar(Me)	протонов группы OH
1	2	3	4
3.89а ($CDCl_3$)	2,50 с (3H, Me^7)	7,50–8,28 м (5H, Ph)	5,87 уш.с (1H, OH)
3.89б ($CDCl_3$)	2,48 с (3H, Me^7)	2,44 с (3H, 4-MeC_6H_4), 7,32–8,16 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)	5,88 уш.с (1H, OH)
3.90а ($CDCl_3$)	2,49 с (3H, Me^7)	7,52–8,28 м (5H, Ph)	5,84 уш.с (1H, OH)
3.90б ($CDCl_3$)	2,49 с (3H, Me^7)	2,44 с (3H, 4-MeC_6H_4), 7,36–8,18 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)	5,83 уш.с (1H, OH)
3.90е ($CDCl_3$)	2,49 с (3H, Me^7)	3,89 с (3H, 3-$MeOC_6H_4$), 6,93–6,96 д.д (1H, $H^{6'}$, J_o 8,7 Гц, $J_м$ 3.0 Гц), 7,61 уш.с (1H, $H^{2'}$, $J_м$ 3,0 Гц), 7,63 д (1H, $H^{5'}$, *J* 8,7 Гц)	5,87 уш.с (1H, OH)
3.91а ($CDCl_3$)	2,68 с (3H, Me^4)	7,53–8,28 м (5H, Ph)	6,02 уш.с (1H, OH)
3.91б ($CDCl_3$)	2,70 с (3H, Me^4)	2,46 с (3H, 4-MeC_6H_4), 7,33–8,19 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,2 Гц)	6,02 уш.с (1H, OH)

Продолжение приложения Б.10

1	2	3	4
3.92б ($CDCl_3$)	2,88 с (3H, Me^4)	2,49 с (3H, 4-MeC_6H_4), 7,43–8,45 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,2 Гц)	6,20 уш.с (1H, OH)
3.92в ($CDCl_3$)	2,68 с (3H, Me^4)	7,50–8,18 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)	6,08 уш.с (1H, OH)
3.92е ($CDCl_3$)	2,71 с (3H, Me^4)	3,89 с (3H, 3-$MeOC_6H_4$), 6,93–6,95 д.д (1H, $H^{6'}$, J_o 8,0 Гц, $J_м$ 3,3 Гц), 7,59 д (1H, $H^{2'}$, $J_м$ 3,3 Гц), 7,65 д (1H, $H^{5'}$, *J* 9,0 Гц)	6,12 уш.с (1H, OH)
3.94а ($CDCl_3$)	2,81 с (3H, Me^4), 1,50 д (6H, 7-$CHMe_2$, *J* 9,0 Гц), 3,57–3,73 м (1H, 7-$CHMe_2$)	7,59–8,44 м (5H, Ph)	5,91 уш.с (1H, OH)
3.94б ($CDCl_3$)	1,48 д (6H, 7-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,76 с (3H, Me^4), 3,61–3,70 м (1H, 7-$CHMe_2$)	2,46 с (3H, 4-MeC_6H_4), 7,37–8,27 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,2 Гц)	5,88 уш.с (1H, OH)
3.94в ($CDCl_3$)	1,48 д (6H, 7-$CHMe_2$, *J* 7,8 Гц), 2,68 с (3H, Me^4), 3,59–3,67 м (1H, 7-$CHMe_2$)	7,51–8,21 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 7,8 Гц)	5,98 уш.с (1H, OH)
3.94г ($CDCl_3$)	1,49 д (6H, 7-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,67 с (3H, Me^4), 3,61–3,71 м (1H, 7-$CHMe_2$)	8,38 с (4H, 4-$NO_2C_6H_4$)	6,08 уш.с (1H, OH)
3.94д ($CDCl_3$)	1,49 д (6H, 7-$CHMe_2$, *J* 7,5 Гц), 2,68 с (3H, Me^4), 3,62–3,73 м (1H, 7-$CHMe_2$)	7,72 т (1H, $H^{5'}$), 8,35–8,38 д.д (1H, $H^{6'}$, J_o 7,9 Гц), 8,57 д (1H, $H^{4'}$, J_o 7,8 Гц), 9,03 к (1H, $H^{2'}$, $J_м$ 3,3 Гц)	5,98 уш.с (1H, OH)
3.94ж ($CDCl_3$)	1,43 д (6H, 7-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 3,22 с (3H, Me^4), 3,57–3,69 м (1H, 7-$CHMe_2$)	2,83 с (3H, 2-Me)	6,17 уш.с (1H, OH)

Окончание приложения Б.10

1	2	3	4
3.95а ($CDCl_3$)	1,52 д (6H, 7-$CHMe_2$, *J* 6,6 Гц), 3,02 уш.с (3H, Me^4), 3,65–3,75 м (1H, 7-$CHMe_2$)	7,68–8,75 м (5H, Ph)	6,12 уш.с (1H, OH)
3.95б ($CDCl_3$)	1,48 д (6H, 7-$CHMe_2$, *J* 6,6 Гц), 2,91 уш.с (3H, Me^4), 3,64–3,73 м (1H, 7-$CHMe_2$)	2,50 уш.с (3H, 4-MeC_6H_4), 7,44–8,48 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)	6,17 уш.с (1H, OH)
3.95в ($CDCl_3$)	1,47 д (6H, 7-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,71 уш.с (3H, Me^4), 3,60–3,71 м (1H, 7-$CHMe_2$)	7,51–8,22 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 6,6 Гц)	6,12 уш.с (1H, OH)
3.95г ($CDCl_3$)	1,49 д (6H, 7-$CHMe_2$, *J* 7,2 Гц), 2,69 с (3H, Me^4), 3,62–3,71 м (1H, 7-$CHMe_2$)	8,37 с (4H, 4-$NO_2C_6H_4$)	5,90 уш.с (1H, OH)
3.95д ($CDCl_3$)	1,50 д (6H, 7-$CHMe_2$, *J* 7,5 Гц), 2,70 с (3H, Me^4), 3,63–3,72 м (1H, 7-$CHMe_2$)	7,72 т (1H, $H^{5'}$), 8,35–8,38 д.д (1H, $H^{6'}$, J_o 9,0 Гц), 8,56 д (1H, $H^{4'}$, J_o 7,5 Гц), 9,03 к (1H, $H^{2'}$, $J_м$ 3,6 Гц)	6,15 уш.с (1H, OH)
3.95ж ($CDCl_3$)	1,43 д (6H, 7-$CHMe_2$, *J* 7,2 Гц), 3,14 уш.с (3H, Me^4), 3,58–3,66 м (1H, 7-$CHMe_2$)	2,84 уш.с (3H, 2-Me)	6,10 уш.с (1H, OH)
3.97а ($CDCl_3$)	1,67 с (9H, 7-*t*-Bu)	7,52–8,23 м (5H, Ph)	6,12 уш.с (1H, OH)
3.97б ($CDCl_3$)	1,66 с (9H, 7-*t*-Bu)	2,45 с (3H, 4-MeC_6H_4), 7,32–8,12 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)	6,11 уш.с (1H, OH)

Приложение Б.11

Спектры ЯМР ^{1}H хинонмоноиминов (3.99а, б, 3.100а, б, 3.102–3.105, 3.109а, б, 3.110а, 3.111а, б, 3.112б, 3.117а, б, 3.118а, б, 3.119а, 3.122а–в–3.124а–в, 3.129а–в–3.131а–в, 3.132а, б, 3.135а, б, 3.137а, б), аминофенолов (3.106б, 3.108б, 3.120, 3.127а, б) и циклогексеновых структур (3.98а, б, 3.101, 3.113а, б, 3.121а, в, 3.125а–в, 3.133, 3.138–3.141)

Номер соединения (растворитель)	Химический сдвиг, δ, м.д.		
	протонов аминофенольного, хиноидного или циклогексенового ядра	протонов групп C(R)=N^2, NH, OH	протонов группы $ArSO_2$
1	2	3	4
3.98а ($CDCl_3$)	E-изомер (68%): 2,18 с (3H, Me^6), 2,49 с (3H, Me^3)		2,46 с (3H, Me), 7,36–7,89 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
	Z-изомер (32%): 2,43 с (3H, Me^3), 2,18 с (3H, Me^6)		2,45 с (3H, Me), 7,34–7,86 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,5 Гц)
3.98б ($CDCl_3$)	E-изомер (69%): 2,19 с (3H, Me^6), 2,49 с (3H, Me^3)		7,55–7,95 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
	Z-изомер (31%): 2,19 с (3H, Me^6), 2,43 с (3H, Me^3)		7,53–7,93 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.99а ($CDCl_3$)	1,23–1,28 д.д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,07 с (3H, Me^2), 3,06–3,14 м (1H, *i*-Pr), 6,57 уш.с (1H, H^6), 6,71 уш.с (1H, H^3)	–	2,44 с (3H, Me), 7,34–7,85 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)

Продолжение приложения Б.11

1	2	3	4
3.99б ($CDCl_3$)	1,25–1,29 д.д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,09 с (3H, Me^2), 3,07–3,16 м (1H, *i*-Pr), 6,59 уш.с (1H, H^6), 6,72 уш.с (1H, H^3)	–	7,52–7,93 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
3.100а ($CDCl_3$)	1,46–1,48 д.д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,12 с (3H, Me^2), 3,66–3,74 м (1H, *i*-Pr), 6,66 уш.с (1H, H^3)	–	2,45 с (3H, Me), 7,35–7,88 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
3.100б ($CDCl_3$)	1,46–1,48 д.д (6H, i-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,14 с (3H, Me^2), 3,66–3,76 м (1H, *i*-Pr), 6,67 уш.с (1H, H^3)	–	7,55–7,95 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
3.101 ($CDCl_3$)	E-изомер (75%): 1,45–1,48 д.д (6H, *i*-Pr, *J* 7,2 Гц), 2,16 с (3H, Me^2), 3,63–3,71 м (1H, *i*-Pr)	–	2,45 с (3H, Me), 7,34–7,88 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
	Z-изомер (25%): 1,44–1,47 д.д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,16 с (3H, Me^2), 3,62–3,71 м (1H, *i*-Pr)	–	2,44 с (3H, Me), 7,32–7,85 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
3.102 ($CDCl_3$)	1,17 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,34 с (3H, Me^3), 3,10–3,19 м (1H, *i*-Pr), 6,68 с (1H, H^5)	4,14 уш.с (2H, CH_2Br)	7,52–7,85 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.103 ($CDCl_3$)	1,17 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,34 с (3H, Me^3), 3,10–3,19 м (1H, *i*-Pr), 6,68 с (1H, H^5)	6,04 с (1H, $CHBr_2$)	7,53–7,86 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
3.104 (ДМСО-d_6)	1,09 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,3 Гц), 2,14 с (3H, Me^3), 2,97–3,07 м (1H, *i*-Pr), 6,55 с (1H, H^5)	–	7,75–7,91 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.105 ($CDCl_3$)	1,15–1,19 д.д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,40 с (3H, Me^3), 3,11–3,20 м (1H, *i*-Pr), 6,74 с (1H, H^5)	–	7,54–7,91 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,9 Гц)

Продолжение приложения Б.11

1	2	3	4
3.106б (ДМСО-d_6)	1,27–1,29 д.д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,09 с (3H, Me^3), 3,54–3,65 м (1H, *i*-Pr)	4,56–4,67 д.д (2H, CH_2Br, *J* 10,2 Гц), 9,27 уш.с (1H, NH), 10,75 уш.с (1H, OH)	7,57–7,69 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 10,2 Гц)
3.108б (ДМСО-d_6)	1,27–1,29 д.д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,14 с (3H, Me^3), 3,54–3,65 м (1H, *i*-Pr)	9,27 уш.с (1H, NH), 10,32 уш.с (1H, OH)	7,57–7,67 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 10,2 Гц)
3.109а ($CDCl_3$)	1,32–1,36 д.д (6H, *i*-Pr, *J* 7,2 Гц), 2,35 с (3H, Me^3), 3,38–3,52 м (1H, *i*-Pr)	4,26 уш.с (2H, CH_2Br)	2,44 с (3H, Me), 7,32–7,78 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,3 Гц)
3.109б ($CDCl_3$)	1,33–1,37 д.д (6H, *i*-Pr, *J* 6,0 Гц), 2,37 с (3H, Me^3), 3,36–3,50 м (1H, *i*-Pr)	4,26 уш.с (2H, CH_2Br)	7,49–7,84 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.110а ($CDCl_3$)	1,32–1,36 д.д (6H, *i*-Pr, *J* 7,2 Гц), 2,33 с (3H, Me^3), 3,38–3,52 м (1H, *i*-Pr)	6,15 уш.с (1H, $CHBr_2$)	2,43 с (3H, Me), 7,31–7,77 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
3.111а ($CDCl_3$)	1,32 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,28 с (3H, Me^3), 3,39–3,48 м (1H, *i*-Pr)	-	2,46 с (3H, Me), 7,35–7,90 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.111б ($CDCl_3$)	1,38 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,30 с (3H, Me^3), 3,39–3,48 м (1H, *i*-Pr)	–	7,51–7,95 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.112б ($CDCl_3$)	1,33–1,38 д.д (6H, *i*-Pr, *J* 6,6 Гц), 2,40 с (3H, Me^3), 3,36–3,50 м (1H, *i*-Pr)	–	7,45–7,85 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
3.113а ($CDCl_3$)	1,40 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,0 Гц), 2,42 с (3H, Me^3), 2,83–2,91 м (1H, *i*-Pr)	–	2,46 с (3H, Me), 7,36–7,86 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)

Продолжение приложения Б.11

1	2	3	4
3.113б ($CDCl_3$)	1,32 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,3 Гц), 2,42 с (3H, Me^3), 2,75–2,88 м (1H, *i*-Pr)	–	7,53–7,91 д.д (4H, 4- ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.117а ($CDCl_3$)	2,32 с (3H, Me^2), 2,37 с (3H, Me^5)	4,27 уш.с (2H, CH_2Br)	2,44 с (3H, Me), 7,32–7,78 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.117б ($CDCl_3$)	2,33 с (3H, Me^2), 2,39 с (3H, Me^5)	4,27 уш.с (2H, CH_2Br)	7,52–7,86 д.д (4H, 4- ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
3.118а ($CDCl_3$)	2,38 с (3H, Me^5), 2,32 с (3H, Me^2)	6,16 уш.с (2H, $CHBr_2$)	2,44 с (3H, Me), 7,30–7,78 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.118б ($CDCl_3$)	2,32 с (3H, Me^2), 2,41 с (3H, Me^5)	6,16 уш.с (2H, $CHBr_2$)	7,50–7,84 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,3 Гц)
3.119а ($CDCl_3$)	2,33 с (3H, Me^2), 2,38 с (3H, Me^5)	–	2,44 с (3H, Me), 7,33–7,79 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
3.120 (ДМСО-d_6)	1,19 д (6H, *i*-Pr, *J* 6,9 Гц), 2,32 с (3H, Me^2), 3,36–3,49 м (1H, *i*-Pr), 7,43 с (1H, H^3)	9,51 с (1H, NH), 10,92 с (1H, OH)	2,34 с (3H, Me), 7,32–7,57 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.121а ($CDCl_3$)	E-изомер (30%): 0,96 уш.д (6H, 2-$CHMe_2$, *J* 2,4 Гц), 2,15 уш.с (3H, Me^5), 2,91–3,01 м (1H, 2-$CHMe_2$), 4,62 уш.с (1H, H^6), 6,28 уш.с (1H, H^3)	7,42–8,06 м (5H, Ph)	7,42–8,06 м (5H, Ph)

Продолжение приложения Б.11

1	2	3	4
3.121а ($CDCl_3$)	Z-изомер (70%): 1,1 уш.с (6H, 2-$CHMe_2$), 2,02 уш.с (3H, Me^5), 2,91–3,01 м (1H, 2-C<u>H</u>Me_2), 4,62 уш.с (1H, H^6), 6,39 уш.с (1H, H^3)	7,42–8,06 м (5H, Ph)	7,42–8,06 м (5H, Ph)
3.121в ($CDCl_3$)	E-изомер (32%): 1,0 уш.д (6H, 2-$CHMe_2$, *J* 2,4 Гц), 2,15 уш.с (3H, Me^5), 2,92–3,02 м (1H, 2-$CHMe_2$), 4,63 уш.с (1H, H^6), 6,28 уш.с (1H, H^3)	7,43–7,86 м (5H, Ph)	7,51 д (2H, $H^{3,5}$, 4-ClC_6H_4, *J* 7,5 Гц), 7,99 д (2H, $H^{2,6}$, 4-ClC_6H_4, *J* 7,5 Гц)
	Z-изомер (68%): 1,08 уш.с (6H, 2-$CHMe_2$), 2,02 уш.с (3H, Me^5), 2,92–3,02 м (1H, 2-$CHMe_2$), 4,62 уш.с (1H, H^6), 6,37 уш.с (1H, H^3)	7,43–7,86 м (5H, Ph)	7,51 д (2H, $H^{3,5}$, 4-ClC_6H_4, *J* 7,5 Гц), 7.99 д (2H, $H^{2,6}$, 4-ClC_6H_4, *J* 7,5 Гц)
3.122а ($CDCl_3$)	2,08 с (6H, $Me^{2,5}$)	7.,43–8,07 м (5H, Ph)	7,43–8,07 м (5H, Ph)
3.122б ($CDCl_3$)	2,08 с (6H, $Me^{2,5}$)	7,42–7,93 м (5H, Ph)	2,45 с (3H, Me), 7,34 д (2H, $H^{3,5}$, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц), 7,93 д (2H, $H^{2,6}$, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.122в ($CDCl_3$)	2,06 с (6H, $Me^{2,5}$)	7,42–7,83 м (5H, Ph)	7,52 д (2H, $H^{3,5}$, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц), 8,00 д (2H, $H^{2,6}$, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.123а ($CDCl_3$)	1,30–1,34 д.д (6H, 6-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,36 с (3H, Me^3), 3,31–3,42 м (1H, 6-$CHMe_2$)	7,43–8,07 м (5H, Ph)	7,43–8,07 м (5H, Ph)

Продолжение приложения Б.11

1	2	3	4
3.123б ($CDCl_3$)	1,30–1,34 д.д (6H, 6-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,36 с (3H, Me^3), 3,31–3,42 м (1H, 6-$CHMe_2$)	7,43–7,81 м (5H, Ph)	2,44 с (3H, Me), 7,33 д (2H, $H^{3,5}$, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц), 7,90 д (2H, $H^{2,6}$, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.123в ($CDCl_3$)	1,30–1,35 д.д (6H, 6-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,37 с (3H, Me^3), 3,31–3,42 м (1H, 6-$CHMe_2$)	7,42–7,79 м (5H, Ph)	7,47 д (2H, $H^{3,5}$, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц), 7,96 д (2H, $H^{2,6}$, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
3.124а ($CDCl_3$)	1,46–1,51 д.д (6H, 5-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,07 с (3H, Me^2), 3,72–3,81 м (1H, 5-$CHMe_2$)	7,38–8,08 м (5H, Ph)	7,38–8,08 м (5H, Ph)
3.124б ($CDCl_3$)	1,46–1,51 д.д (6H, 5-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,07 с (3H, Me^2), 3,71–3,81 м (1H, 5-$CHMe_2$)	7,32–7,57 м (5H, Ph)	2,44 с (3H, Me), 7,76 д (2H, $H^{3,5}$, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц), 7,95 д (2H, $H^{2,6}$, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.124в ($CDCl_3$)	1,46–1,51 д.д (6H, 5-$CHMe_2$, *J* 7,2 Гц), 2,07 с (3H, Me^2), 3,71–3,80 м (1H, 5-$CHMe_2$)	7,39–7,76 м (5H, Ph)	7,52 д (2H, $H^{3,5}$, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц), 8,01 д (2H, $H^{2,6}$, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
3.125а ($CDCl_3$)	1,22–1,35 д.д (6H, 2-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,21 с (3H, Me^5), 3,29–3,40 м (1H, 2-$CHMe_2$)	7,43–8,07 м (5H, Ph)	7,43–8,07 м (5H, Ph)
3.125б ($CDCl_3$)	1,22–1,35 д.д (6H, 2-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,22 с (3H, Me^5), 3,29–3,40 м (1H, 2-$CHMe_2$)	7,41–7,81 м (5H, Ph)	2,44 с (3H, Me), 7,35 д (2H, $H^{3,5}$, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц), 7,94 д (2H, $H^{2,6}$, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)

Продолжение приложения Б.11

1	2	3	4
3.125в ($CDCl_3$)	1,23–1,36 д.д (6H, 2-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,24 с (3H, Me^5), 3,28–3,39 м (1H, 2-$CHMe_2$)	7,42–7,79 м (5H, Ph)	7,50 д (2H, $H^{3,5}$, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц), 7,99 д (2H, $H^{2,6}$, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
3.127а (ДМСО-d_6)	1,30–1,32 д.д (6H, 6-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,26 с (3H, Me^3), 3,56–3,71 м (1H, 6-$CHMe_2$)	7,32–7,58 м (5H, Ph), 9,30 уш.с (1H, NH), 10,42 уш.с (1H, OH)	7,32–7,58 м (5H, Ph)
3.127б (ДМСО-d_6)	1,30–1,32 д.д (6H, 6-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,26 с (3H, Me^3), 3,57–3,72 м (1H, 6-$CHMe_2$)	7,46–7,58 м (5H, Ph), 9,28 уш.с (1H, NH), 10,35 уш.с (1H, OH)	2,30 с (3H, Me), 7,14 д (2H, $H^{3,5}$, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц), 7,27 д (2H, $H^{2,6}$, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.129а ($CDCl_3$)	2,30 с (3H, Me^2), 2,40 с (3H, Me^5)	7,43–7,97 м (5H, Ph)	7,43–7,97 м (5H, Ph)
3.129б ($CDCl_3$)	2,29 с (3H, Me^2), 2,40 с (3H, Me^5)	7,42–7,78 м (5H, Ph)	2,42 с (3H, Me), 7,30 д (2H, $H^{3,5}$, 4-MeC_6H_4, *J* 9,0 Гц), 7,85 д (2H, $H^{2,6}$, 4-MeC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
3.129в ($CDCl_3$)	2,29 с (3H, Me^2), 2,40 с (3H, Me^5)	7,43–7,79 м (5H, Ph)	7,49 д (2H, $H^{3,5}$, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц), 7,91 д (2H, $H^{2,6}$, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)

Продолжение приложения Б.11

1	2	3	4
3.130а ($CDCl_3$)	1,30 д. (3H, 6-$CHMe_2$, *J* 7,2 Гц), 1,36 д. (3H, 6-$CHMe_2$, *J* 7,2 Гц), 2,35 с (3H, Me^3), 3,39–3,49 м (1H, 6-$CHMe_2$)	7,43–7,96 м (5H, Ph)	7,43–7,96 м (5H, Ph)
3.130б ($CDCl_3$)	1,30 д. (3H, 6-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 1,36 д. (3H, 6-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,35 с (3H, Me^3), 3,40–3,49 м (1H, 6-$CHMe_2$)	7,43–7,79 м (5H, Ph)	2,42 с (3H, Me), 7,29 д (2H, $H^{3,5}$, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц), 7,83 д (2H, $H^{2,6}$, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.130в ($CDCl_3$)	1,31 д (3H, 6-$CHMe_2$, *J* 7,2 Гц), 1,36 д (3H, 6-$CHMe_2$, *J* 7,2 Гц), 2,38 с (3H, Me^3), 3,40–3,49 м (1H, 6-$CHMe_2$)	7,43–7,79 м (5H, Ph)	7,49 д (2H, $H^{3,5}$, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц), 7,91 д (2H, $H^{2,6}$, 4-ClC_6H_4, *J* 8,7 Гц)
3.131а ($CDCl_3$)	1,45 д. (3H, 5-$CHMe_2$, *J* 7,2 Гц), 1,51 д. (3H, 5-$CHMe_2$, *J* 7,2 Гц), 2,24 с (3H, Me^2), 3,76–3,85 м (1H, 5-$CHMe_2$)	7,43–7,96 м (5H, Ph)	7,43–7,96 м (5H, Ph)
3.131б ($CDCl_3$)	1,44 д. (3H, 5-$CHMe_2$, *J* 7,2 Гц), 1,50 д. (3H, 5-$CHMe_2$, *J* 7,2 Гц), 2,24 с (3H, Me^2), 3,76–3,85 м (1H, 5-$CHMe_2$)	7,43–7,78 м (5H, Ph)	2,42 с (3H, Me), 7,29 д (2H, $H^{3,5}$, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц), 7,88 д (2H, $H^{2,6}$, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.131в ($CDCl_3$)	1,44 д. (3H, 5-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 1,50 д. (3H, 5-$CHMe_2$, *J* 6,9 Гц), 2,26 с (3H, Me^2), 3,76–3,84 м (1H, 5-$CHMe_2$)	7,44–7,77 м (5H, Ph)	7,49 д (2H, $H^{3,5}$, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц), 7,94 д (2H, $H^{2,6}$, 4-ClC_6H_4, *J* 8,1 Гц)

Продолжение приложения Б.11

1	2	3	4
3.132а ($CDCl_3$)	0,98–1,18 д.д (6H, 6-$CHMe_2$), 2.18 с (3H, Me^3), 3,01 с (3H, MeO), 3,20–3,30 м (1H, 6-$CHMe_2$)	7,47–7,75 м (5H, Ph), 5,90 уш.с (1H, NH)	2,38 с (3H, Me), 7,17 д (2H, $H^{3,5}$, 4-MeC_6H_4, *J* 8,2 Гц), 7,48 д (2H, $H^{2,6}$, 4-MeC_6H_4, *J* 8,2 Гц)
3.132б ($CDCl_3$)	0,98–1,20 д.д (6H, 6-$CHMe_2$), 2,17 с (3H, Me^3), 3,03 с (3H, MeO), 3,21–3,29 м (1H, 6-$CHMe_2$),	7,49–7,73 м (5H, Ph), 5.97 с (1H, NH)	7,35 д (2H, $H^{3,5}$, 4-ClC_6H_4, *J* 8,9 Гц), 7,53 д (2H, $H^{2,6}$, 4-ClC_6H_4, *J* 8,9 Гц)
3.133 ($CDCl_3$)	E-изомер: 2,20 с (3H, Me^6), 2,22 с (3H, Me^2)	7,40–7,85 м (5H)	2,43 с (3H, Me), 7,32–7,93 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 6,6 Гц)
	Z-изомер: 2,18 с (3H, Me^6), 2,25 с (3H, Me^2)	7,40–7,80 м (5H)	2,42 с (3H, Me), 7,30–7,95 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 6,6 Гц)
3.135а ($CDCl_3$)	1,99 д (3H, Me^6, *J* 1,2 Гц), 2,33 с (3H, Me^2), 6,58 д (1H, H^3, *J* 1,2 Гц)	7,41–7,82 м (5H)	2,41 с (3H, Me), 7,30–7,88 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 7,8 Гц)
3.135б ($CDCl_3$)	2,00 д (3H, Me^6, *J* 1,2 Гц), 2,34 с (3H, Me^2), 6,59 д (1H, H^3, *J* 1,2 Гц)	7,43–7,82 м (5H)	7,47–7,95 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 9,0 Гц)
3.137а ($CDCl_3$)	2,28 с (6H, $Me^{2,6}$)	7,43–7,80 м (5H)	2,41 с (3H, Me), 7,28–7,86 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)

Окончание приложения Б.11

1	2	3	4
3.137б ($CDCl_3$)	2,30 с (6H, $Me^{2,6}$)	7,44–7,80 м (5H)	7,46–7,92 д.д (4H, 4-ClC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.138 ($CDCl_3$)	E-изомер: 0,92–1,28 д.д (6H, 6-*i*-Pr, *J* 7,2 Гц), 1,31–1,41 д.д (6H, 2-*i*-Pr, *J* 6,4 Гц), 3,05–3,18 м (1H, CH, 6-*i*-Pr), 3,27–3,43 м (1H, CH, 2-*i*-Pr)	7,43–7,84 м (5H)	2,44 с (3H, Me), 7,33–7,91 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
	Z-изомер: 1,07–1,12 д.д (6H, 6-*i*-Pr, *J* 7,2 Гц), 1,27–1,41 д.д (6H, 2-*i*-Pr, *J* 6,4 Гц), 2,95–3,18 м (1H, CH в 6-*i*-Pr), 3,27–3,43 м (1H, CH в 2-*i*-Pr)	7,43–7,78 м (5H)	2,44 с (3H, Me), 7,31–7,95 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.139 ($CDCl_3$)	1,23 уш.с (9H, 6-*t*-Bu), 1,23–1,62 м (9H, 2-*t*-Bu), 6,71 уш.с (1H, H^3)	7,41–7,88 м (5H)	2,44 с (3H, Me), 7,33–7,95 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
3.140 ($CDCl_3$)	1,06 с (9H, *t*-Bu), 5,91 с (1H, H^5), 6,61 уш.с (1H, H^3)	7,32–7,77 м (5H)	2,42 с (3H, Me), 7,31–7,94 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)
3.141 ($CDCl_3$)	E-изомер: 2,25 уш.с (3H, Me^5), 2,32 с (3H, Me^3)	7,42–7,82 м (5H)	2,45 с (3H, Me), 7,35–7,88 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,4 Гц)
	Z-изомер: 2,16 с (3H, Me^5), 2,32 с (3H, Me^3)	7,42–7,80 м (5H)	2,44 с (3H, Me), 7,33–7,93 д.д (4H, 4-MeC_6H_4, *J* 8,1 Гц)

Приложение В.1

Спектры ЯМР ^{13}C хинонмоноиминов (2.3ж–и, 2.6т) (растворитель – $CDCl_3$)

№ соединения	Химические сдвиги, δ_c, м.д.											
	C=O, C=N	C^{1} (C=O)	C^{4} (C=N)	$C^{3,5}$	$C^{2,6}$	MeCO, MeCN	$Me^{2,6(3,5)}$	$(i\text{-Pr})^{2,6}$	$C^{1'}$	$C^{2,6'}$	$C^{3,5'}$	$C^{4'}$
2.3ж	185,70	186,83	153,56	131,23	143,57	25,45	16,14	–	–	–	–	–
2.3з	181,24	186,49	151,00	145,70	132,64	25,20	19,35	–	–	–	–	–
2.3и	186,40	188,40	153,08	129,46	155,01	25,38	–	28,86; 21,51	–	–	–	–
2.6т	173,44	203,16	154,12	129,00	139,34	27,34	–	30,59; 21,50	126,83	129,35	127,52	135,73

Приложение В.2

Спектры ЯМР ^{13}C 5-ацетиламино-1,3-бензоксатиол-7-метил-2-она (3.1б), 5-арилсульфонилимино(метил)метиламино-1,3-бензоксатиол-2-она (3.4з) (растворитель – $CDCl_3$)

№ соединения	Химические сдвиги, δ_c, м.д.														
	C=O, C=N	C^2	C^{7a}	C^5	C^{3a}	C^6	C^4	C^7	MeCO, MeCN	Me^4, *i*-Pr^4	Me^7	$C^{1'}$	$C^{2,6'}$	$C^{3,5'}$	$C^{4'}$
3.1б	182,28	181,16	175,71	145,72	144,20	136,83	129,54	127,26	29,67	20,68	18,99	–	–	–	–
3.4з	167,91	168,10	143,03	131,05	121,18	136,33	128,75	119,58	28,21	19,85, 19,88, 21,03	15,05	136,52	128,95	127,82	145,90

Приложение В.3

Спектры ЯМР ^{13}C хинонмоноиминов (3.42д, 3.43г, 3.105, 3.112б, 3.117а–3.119а), циклогексеновых структур (3.98б, 3.101) (растворитель – $CDCl_3$)

№ Соединения	Химический сдвиг, δ_C, м.д.														
	Хининиминовое ядро								R–C=N		4-X-$C_6H_4SO_2$				
	C^{1} (C=O)	$C^{2,6}$	$C^{3,5}$	C^{4} (C=N)	$CH_3{}^{5}$	$CH_3{}^{2}$ ($CH_3{}^{6}$)	CH_3, (*i*-Pr)	CH, (*i*-Pr)	C^{7}=N	R (CH_3, CH_2Br, $CHBr_2$, CBr_3)	$C^{1'}$	$C^{2',6'}$	$C^{3',5'}$	$C^{4'}$	CH_3 (4-X)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
3.42д	179,20	149,85; 138,24	143,78; 138,02	151,80	–	30,04	19,68	16,29	171,65	25,86	142,75	127,22	129,45	128,60	21,52
3.43г	178,02	152,64; 138,16	138,85; 139,56	152,99	28,31	–	21,45	18,53	172,93	25,71	134,59	128,78	129,15	125,14	–
3.98б Изомер А	179,20	72,09; 89,26; 140,02	93,22; 139,60	156,09	20,89	18,05	–	–	159,13	30,88	137,88	128,56	129,25	128,45	–

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
3.98б Изомер Б	179,37	71,37; 88,35 139,88	92,93; 139,60	155,92	20,89	18,39	–	–	158,79	30,88	137,65	128,61	129,19	128,37	–
3.101 Изомер 1	180,23	74,12; 90,78; 149,33	93,95; 143,91	153,88	–	29,81	19,59	19,10	156,97	32,89	139,15	127,03	129,46	137,56	21,71
3.101 Изомер 2	179,98	71,35; 89,71; 149,17	93,76; 143,71	153,62	–	29,81	19,27	18,87	156,89	32,89	138,88	126,99	129,41	137,76	21,68
3.105	178,10	153,19	145,17	159,18	28,34	–	21,47	18,68	163,93	32,98	126,83	129,35	128,63	135,73	–
3.112б	175,23	144,45	139,83	153,05	36,35	–	20,65	19,95	162,41	32,98	130,47	129,26	128,58	135,42	–
3.117а	175,77	145,77	144,27	150,30	20,73	19,05	–	–	161,71	37,42	136,87	127,32	129,62	134,07	20,73
3.118а	175,77	145,77	144,27	150,30	20,73	19,05	–	–	161,71	29,71	136,87	127,32	129,62	134,07	20,73
3.119а	175,77	145,77	144,27	150,30	20,73	19,05	–	–	161,71	31,58	136,87	127,32	129,62	134,07	20,73

Приложение В.4

Спектры ЯМР ^{13}C 1,3-бензоксазол-6-олов (3.95г, 3.97б)

№ соеди-нения	Химический сдвиг, δ_C, м.д.														
	Хининиминовое ядро										4-X-C_6H_4				
	C^2	C^{7a}	C^6	C^{3a}	C^4	C^7	C^5	$CH_3{}^2$	CH, *i*-Pr^7, (C, *t*-Bu^7)	CH_3, *i*-Pr, (*t*-Bu^7)	$C^{1'}$	$C^{2'}$, $C^{6'}$	$C^{3'}$, $C^{5'}$	$C^{4'}$	4-CH_3 (4-X)
3.95г ($CDCl_3$)	159,41	149,39	148,06	135,71	128,26	116,41	111,68	17,71	26,93	21,73	132,90	124,27	128,11	149,20	–
3.97б ($CDCl_3$)	162,75	148,06	117,60	134,58	119,53	123,77	119,63	–	36,41	30,37	141,92	129,36	127,39	147,99	21,58

Приложение В.5

Спектры ЯМР ^{13}C хинонмоноиминов (3.46г, д, 3.47д, 3.130а, б), циклогексеновых структур (3.121а, 3.138) (растворитель – $CDCl_3$)

№ соединения	Химический сдвиг, δ_C, м.д.																		
	Хинониминовое ядро									Ph-C=N					4-X-$C_6H_4SO_2$				
											Ph								
	C^1=O	C^2	C^5	C^6	C^3	C^4=N	$CH_3{}^3$	*i*-Pr	CH, *i*-Pr	C^7=N	$C^{1''}$	$C^{2''}$	$C^{3''}$	$C^{4''}$	$C^{1'}$	$C^{2'}$	$C^{3'}$	$C^{4'}$	4-CH_3 (4-X)
3.46г	178,20	152,53	142,09	134,11	125,90	156,27	28,04	21,56	15,26	168,14	139,48	128,88	128,98	141,10	131,59	127,15	128,80	132,75	–
3.46д	178,25	152,31	143,68	138,23	125,90	156,31	28,08	21,32	15,31	167,89	139,46	128,95	129,43	142,15	131,75	127,31	128,88	134,02	21,55
3.47д	178,16	152,36	145,57	134,69	125,85	155,96	28,28	21,24	18,54	167,72	138,21	128,94	129,38	143,59	131,59	127,25	128,83	133,99	21,47
3.121а	187,16	152,98	152,19	133,99	126,14	160,03	28,24	21,07	20,43	168,03	140,57	128,59	128,82	141,13	131,06	127,09	128,27	132,61	–
3.130а	175,58	149,30	144,04	134,77	131,75	151,82	35,84	20,02	20,64	163,18	141,08	128,84	129,01	132,68	131,64	128,43	127,06	133,67	–
3.130б	175,20	149,10	144,15	134,38	131,72	151,49	35,65	20,56	19,96	162,39	138,26	128,68	129,13	143,07	131,57	128,16	126,91	134,38	21,49
3.138 Изомер 1	185,41	149,73	91,75	85,56	133,34	150,93	–	19,02; 20,15	32,25; 35,18	162,52	138,60	126,93	128,77	132,37	143,31	128,31	129,25	127,38	20,13
3.138 Изомер 2	185,41	149,73	90,13	85,43	133,34	150,93	–	20,82; 21,66	32,35; 36,71	162,52	138,60	126,93	128,77	132,37	143,31	128,31	129,25	127,38	20,13

Приложение Г.1

Условия хлорирования аминофенолов (2.2а, б, г, д, ж, з)

Исходное соединение	Растворитель	Концентрация исходного вещества, моль/л	Температура реакции, ^{o}C	Продукты реакции
1	2	3	4	5
2.2а	$CHCl_3$	1,01	25	3.60[б]
	AcOH	1,01	25	3.60[а]
2.2б	$CHCl_3$	1,01	15	3.64[б]
	AcOH	1,01	15	3.64[б]
2.2г	$CHCl_3$	1,38	25	3.68[а]
	AcOH	1,38	25	продукты гидролиза
2.2д	$CHCl_3$	0,80	40	3.72[а]
	AcOH	0,80	25	продукты гидролиза
2.2ж	$CHCl_3$	0,74	25	3.75[в]
	AcOH	0,74	25	продукты гидролиза
2.2з	$CHCl_3$	0,56	25	3.80[б]
	AcOH	0,93	40	3.78[а]

Примечание: [а]выпадает в осадок после окончания хлорирования в течение суток; [б]выпадает в осадок после окончания хлорирования; [в]после выпаривания хлороформа образуется осадок.

Приложение Г.2

Условия хлорирования хинонмоноиминов (2.6ж–м), аминофенолов (2.5ж–м)

Исходное соединение	Растворитель	Концентрация исходного вещества, моль/л	Температура реакции, °С	Продукты реакции (выход, %)
1	2	3	4	5
2.5ж	$CHCl_3$	0,60	35	3.40а[в] (77)
	AcOH	0,60	40	3.98а[б] (68)
2.5з	$CHCl_3$	0,70	30	3.40б[а] (61)
	AcOH	0,70	45	3.98б[б] (65)
2.5и	$CHCl_3$	0,69	25	3.40в[а] (87)
	AcOH	0,69	35	3.111а[а] (20); 3.113а[а] (71)
2.5к	$CHCl_3$	0,66	25	3.42г[а] (79)
	AcOH	0,66	25	3.100б[б] (80)
2.5л	$CHCl_3$	0,69	30	3.40д[а] (64)
	AcOH	0,69	45	3.100[б] (76)
	ДМФА	0,69	45	3.100[б] (69)
2.5м	$CHCl_3$	0,69	30	3.40е[в] (74)
	AcOH	0,69	45	3.40е[а] (82)
2.6ж	$CHCl_3$	0,61	35	3.40а[в] (56)
	AcOH	0,61	40	3.40а[а] (60)
2.6з	$CHCl_3$	0,71	35	3.40б[в] (61)
	AcOH	0,71	40	3.40б[а] (58)

Окончание приложения Г.2

1	2	3	4	5
2.6и	AcOH	0,69	55	3.111а[а] (10); 3.113а[а] (81)
2.6и	ДМФА	0,69	60	3.111а[б] (62); 3.113а[б] (34)
2.6к	$CHCl_3$	0,53	25	3.111б[а] (19); 3.113б[а] (75)
	AcOH	0,53	30	3.40г[б] (71)
	ДМФА	0,53	30	3.111б[б] (21); 3.113б[б] (71)
2.6л	$CHCl_3$	0,69	30	3.40д[а] (76)
	AcOH	0,69	25	3.101[а] (60)
	ДМФА	0,69	25	3.101[а] (68)
2.6м	$CHCl_3$	0,68	30	3.40е[а] (63)
	AcOH	0,68	35	3.40е[б] (61)
	ДМФА	0,68	35	3.101[а] (69)

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.

Приложение Г.3

Условия хлорирования хинонмоноиминов (2.9а–п), аминофенолов (2.8а–п)

Исходное соединение	Растворитель	Концентрация исходного вещества, моль/л	Температура реакции, °С	Продукты реакции (выход, %)
1	2	3	4	5
2.8а	$CHCl_3$	0,66	25	3.122а[б] (80)
	ДМФА:AcOH	0,66	25	3.122а[г] (85)
2.8б	$CHCl_3$	0,64	25	3.122б[г] (60)
2.8в	$CHCl_3$	0,60	25	3.122в[г] (86)
	ДМФА:AcOH	0,60	25	3.122в[а] (84)
2.8г	$CHCl_3$	0,61	25	3.121а[г] (34); 3.125а[г] (60)
	ДМФА:AcOH	0,61	25	3.123а[б] (42); 3.125а[б] (53)
2.8д	$CHCl_3$	0,60	30	3.123б[в] (81)
	ДМФА:AcOH	0,60	45	3.123б[б] (61)
2.8е	$CHCl_3$	0,57	45	3.123в[а] (65)
	ДМФА:AcOH	0,57	25	3.123в[а] (52); 3.125в[а] (40)
2.8ж	$CHCl_3$	0,61	45	3.124а[а] (71)
	ДМФА:AcOH	0,41	45	3.124а[в] (54)
2.8з	$CHCl_3$	0,59	25	3.124б[г] (71)
	ДМФА:AcOH	0,40	45	3.124б[а] (79)
2.8и	$CHCl_3$	0,57	25	3.124в[в] (69)
	ДМФА:AcOH	0,57	25	3.124в[а] (86)
2.8к	$CHCl_3$	0,40	35	3.48а[а] (74)

Продолжение приложения Г.3

1	2	3	4	5
2.8к	ДМФА:AcOH	0,40	35	3.133[а] (82)
	ДМФА	0,4	35	3.133[б] (80)
2.8л	$CHCl_3$	0,40	30	3.48б[а] (73)
	ДМФА:AcOH	0,40	40	3.49б[а] (65)
2.8м	$CHCl_3$	0,42	40	3.56а[а] (54)
	ДМФА:AcOH	0,42	60	3.141[а] (49)
2.8н	$CHCl_3$	0,40	35	3.56б[а] (65)
	ДМФА:AcOH	0,40	45	3.56б[а] (79)
2.8о	$CHCl_3$	0,37	30	3.138[а] (58)
	AcOH	0,37	50	3.138[а] (67)
	ДМФА:AcOH	0,37	45	3.138[а] (72)
2.8п	$CHCl_3$	0,35	30	3.139[в] (73)
	AcOH	0,35	40	3.139[б] (63)
2.9а	$CHCl_3$	0,66	25	3.122а[а] (41)
2.9б	$CHCl_3$	0,64	25	3.122б[г] (50)
2.9в	ДМФА:AcOH	0,60	25	3.122в[б] (48)
2.9г	$CHCl_3$	0,62	25	3.121а[г] (30)
	ДМФА:AcOH	0,62	25	3.121а[а] (54)
2.9д	$CHCl_3$	0,60	25	3.123б[г] (19)
	ДМФА:AcOH	0,60	25	3.123б[б] (27); 3.125б[б] (64)
2.9е	$CHCl_3$	0,57	25	3.121в[г] (73); 3.123в[г] (18)
	ДМФА:AcOH	0,57	70	3.123в[б] (65)

Окончание приложения Г.3

1	2	3	4	5
2.9ж	$CHCl_3$	0,41	45	3.124а[г] (48)
	ДМФА:AcOH	0,61	55	3.124а[а] (54)
2.9з	$CHCl_3$	0,40	25	3.124б[г] (50)
	ДМФА:AcOH	0,59	25	3.124б[а] (59)
2.9и	$CHCl_3$	0,59	25	3.124в[в] (43)
2.9и	ДМФА:AcOH	0,59	25	3.124в[а] (67)
2.9к	$CHCl_3$	0,43	40	3.133[а] (53)
	ДМФА:AcOH	0,43	40	3.49а[а] (56)
	ДМФА	0,43	40	3.49а[б] (50)
2.9л	$CHCl_3$	0,40	35	3.49б[а] (67)
	ДМФА:AcOH	0,40	35	3.49б[а] (58)
2.9м	$CHCl_3$	0,43	30	3.58а[в] (61)
	ДМФА:AcOH	0,43	45	3.58а[а] (53)
2.9н	$CHCl_3$	0,40	35	3.58б[в] (68)
	ДМФА:AcOH	0,40	45	3.58б[а] (71)
2.9о	$CHCl_3$	0,37	25	3.138[а] (63)
	AcOH	0,37	30	3.138[а] (72)
2.9п	$CHCl_3$	0,35	30	3.139а[в] (31)
	AcOH	0,35	45	3.139а[б] (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; [г]после выпаривания хлороформа образуется маслообразная масса, которая при добавлении AcOH кристаллизуется.

Приложение Д.1

Условия бромирования аминофенолов (2.2а, б, г, д, ж, з)

Исходное соединение	Растворитель	Концентрация исходного вещества, моль/л	Температура реакции, ^{o}C	Продукты реакции
1	2	3	4	5
2.2а	$CHCl_3$	0,61	25	3.61[а]; 3.62[а]
	AcOH	0,61	40	3.63[б]
2.2б	$CHCl_3$	0,77	25	3.65[а]
	AcOH	0,77	40	3.65[б]
2.2г	$CHCl_3$	0,70	40	3.69[в]; 3.71[в]
	AcOH	0,93	55	3.69[в]; 3.71[в]
2.2д	$CHCl_3$	0,48	40	3.73[в]; 3.74[в]
	AcOH	0,48	40	3.73[б]; 3.74[б]
2.2ж	$CHCl_3$	0,45	25	3.76[в]
	AcOH	0,45	55	3.77[б]
2.2з	$CHCl_3$	0,45	40	3.79[б]
	AcOH	0,50	55	3.79[в]

Примечание: [а]после выпаривания хлороформа образуются кристаллы; [б]высаждается водой; [в]выпадает в осадок после окончания бромирования в течение суток.

Приложение Д.2

Условия бромирования хинонмоноиминов (2.6ж–м), аминофенолов (2.5ж–м)

Исходное соединение	Растворитель	Концентрация исходного вещества, моль/л	Температура реакции, °С	Продукты реакции (выход, %)
1	2	3	4	5
2.5ж	$CHCl_3$	0,60	45	3.41а[в] (72)
	AcOH	0,60	70	3.41а[б] (63)
2.5з	$CHCl_3$	0,53	45	3.41б[а] (87)
	AcOH	0,61	70	3.41б[а] (66)
2.5и	$CHCl_3$	0,69	25	3.106а[а] (57); 3.107а[а] (34)
	AcOH	0,69	35	3.109а[б] (51); 3.110а[б] (38)
2.5к	$CHCl_3$	0,66	30	3.102[в] (50); 3.103[в] (41)
	AcOH	0,66	70	3.43г[б] (75)
	ДМФА	0,66	70	3.102[б] (53); 3.103[б] (36)
2.5л	$CHCl_3$	0,69	40	3.41д[а] (70)
	ДМФА	0,69	65	3.99а[б] (29); 3.100а[б] (61)
2.5м	$CHCl_3$	0,66	45	3.41е[а] (75)
	ДМФА	0,66	70	3.99б[б] (20); 3.100б[б] (69)

Продолжение приложения Д.2

1	2	3	4	5
2.6ж	$CHCl_3$	0,60	45	3.117а[а] (33);
	AcOH	0,60	50	3.118а[а] (66);
2.6з	$CHCl_3$	0,71	45	3.117б[а] (16); 3.118б[а] (75)
	AcOH	0,71	70	3.17б[а] (23); 3.118б[а] (67)
2.6и	$CHCl_3$	0,56	45	3.106[а] (50); 3.107[а] (41)
	AcOH	0,56	60	3.109а[б] (59); 3.110а[б] (32)
2.6к	$CHCl_3$	0,53	30	3.112б[в] (41)
	AcOH	0,53	45	3.41г[б](58)
	ДМФА	0,53	60	3.102[б] (34); 3.103[б] (55)
2.6л	$CHCl_3$	0,69	45	3.120[в] (69)
	AcOH	0,69	60	3.120[а] (70)
	ДМФА	0,69	70	3.99а[б] (72); 3.100а[б] (21)
2.6м	$CHCl_3$	0,66	40	3.41е[в] (64)
	AcOH	0,66	50	3.41е[а] (55)
	ДМФА	0,66	70	3.99б[б] (68) 3.100б[б] (21)
3.41г	$CHCl_3$	0,54	40	3.112б[в] (50)
	ДМФА	0,54	60	3.105[б] (76)
3.41г	ДМФА:AcOH	0,54	50	3.105[б] (65)

Окончание приложения Д.2

1	2	3	4	5
3.43г	$CHCl_3$	0,50	30	3.106б[а] (36); 3.108б[а] (55)
3.43г	AcOH	0,55	50	3.105[б] (30)
	ДМФА	0,55	60	3.105[б] (67)

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.

Приложение Д.3

Условия бромирования хинонмоноиминов (2.9а–н, п, 3.47г, д) и аминофенолов (2.8а–н, п)

Исходное соединение	Растворитель	Концентрация исходного вещества, моль/л	Температура реакции, °С	Продукты реакции (выход, %)
1	2	3	4	5
2.8а	$CHCl_3$	0,66	40	3.45а[в] (70); 3.126а[в] (19)
	ДМФА:AcOH	0,66	40	3.47а[а] (52)
2.8б	$CHCl_3$	0,63	40	3.126б[а] (97)
	ДМФА:AcOH	0,63	60	3.45б[а] (70)
2.8в	$CHCl_3$	0,61	40	3.47в[г] (70)
	ДМФА:AcOH	0,61	60	3.47в[а] (33); 3.129в[а] (59)
2.8г	$CHCl_3$	0,61	40	3.47г[в] (52)
2.8д	$CHCl_3$	0,6	40	3.47д[г] (63)
2.8е	$CHCl_3$	0,57	40	3.47е[в] (70)
2.8ж	$CHCl_3$	0,62	40	3.47ж[г] (76); 3.131а[г] (14)
	ДМФА:AcOH	0,62	45	3.47ж[б] (40)
2.8з	$CHCl_3$	0,59	40	3.47з[а] (65)
	ДМФА:AcOH	0,59	40	3.47з[б] (54)
2.8и	$CHCl_3$	0,57	40	3.131б[в] (49)
	ДМФА:AcOH	0,57	25	3.47и[б] (8); 3.128в[б] (83)
2.8к	$CHCl_3$	0,63	50	3.134а[в] (85)

Продолжение приложения Д.3

1	2	3	4	5
2.8к	ДМФА:AcOH	0,63	70	3.136а[а] (68)
2.8л	$CHCl_3$	0,60	60	3.134б[в] (69)
	ДМФА:AcOH	0,60	70	3.136а[а] (70)
2.8м	$CHCl_3$	0,63	40	3.57а[а] (91)
	ДМФА:AcOH	0,63	60	3.59а[а] (94)
2.8н	ДМФА:AcOH	0,60	70	3.59б[а] (95)
2.8п	$CHCl_3$	0,52	45	3.140[а] (56)
2.9а	ДМФА:AcOH	0,66	35	3.129а[а] (41)
2.9б	$CHCl_3$	0,64	40	3.126б[в] (52)
2.9в	ДМФА:AcOH	0,61	60	3.45в[а] (68)
2.9г	$CHCl_3$	0,61	40	3.45г[в] (58)
2.9д	$CHCl_3$	0,60	40	3.45д[в] (69)
2.9е	$CHCl_3$	0,57	40	3.45е[г] (49)
2.9ж	$CHCl_3$	0,62	25	3.45ж[г] (45)
	ДМФА:AcOH	0,62	45	3.45ж[б] (39)
2.9з	$CHCl_3$	0,59	35	3.128б[г] (30)
	ДМФА:AcOH	0,59	70	3.45з[а] (31)
2.9и	$CHCl_3$	0,57	45	3.45и[б] (34)
	ДМФА:AcOH	0,57	40	3.131в[в] (61)
2.9к	$CHCl_3$	0,64	50	3.135а[а] (68)
	ДМФА:AcOH	0,64	70	3.136а[б] (63)
2.9л	$CHCl_3$	0,61	50	3.135б[а] (84)
	ДМФА:AcOH	0,61	70	3.136б[б] (69)

Окончание приложения Д.3

1	2	3	4	5
2.9м	$CHCl_3$	0,64	45	3.59а[а] (58)
	ДМФА:AcOH	0,64	60	3.59а[а] (72)
2.9н	ДМФА:AcOH	0,61	70	3.59б[а] (84)
2.9п	$CHCl_3$	0,53	45	3.140[в] (59)
3.47г	$CHCl_3$	0,51	40	3.127а[в]
3.47д	$CHCl_3$	0,50	40	3.127б[в]

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; [г]после выпаривания хлороформа образуется маслообразная масса, которая при добавлении MeOH кристаллизуется.

Приложение Е.1

Основные кристаллографические параметры соединений (2.6о, 2.9с, 3.95г, 3.101, 3.105, 3.130в, 3.139), условия дифракционного эксперимента и факторы расходимости

Характеристика		**2.6о**	**2.9с**	**3.95г**	**3.101**	**3.105**	**3.130в**	**3.139**
Параметры элементарной ячейки	a, Å	7,501(2)	7,9346(5)	9,152(3)	9,048(7)	9,2305(3)	7,825(2)	20,5496(6)
	b, Å	9,637(3)	15,5789(8)	6,942(2)	10,714(16)	11,9795(6)	13,115(6)	8,6441(2)
	c, Å	12,585(4)	15,8443(6) A	13,572(3)	13,722(10)	12,8530(5)	13,1256(7)	17,7248(5)
	α, град.	90,40(3)	90,00	90,00	67,44(11)	68,727(4)	75,419(7)	90,00
	β, град.	98,50(3)	101,002(5)	100,23(3)	73,24(7)	77,426(3)	73,97(3)	113,870(3)
	γ, град.	111,48(3)	90,00	90,00	87,69(9)	68,524(4)	74,073(7)	90,00
V, Å^3		835,4(4)	1922,54(17)	848,6(4)	1172(2)	1226,53(9)	1222,2(6)	2879,20(13)
Сингония		Моноклин.	Моноклин.	Моноклин.	Триклин.	Триклин.	Триклин.	Триклин.
Пространств. группа		P21/n	P21/n	P2(1)/m	P-1	P-1	P-1	P-1
Z		2	4	2	2	2	2	4
F(000)		366	792	396	668	628	596	1216
$D_{выч}$ (мг/м^3)		1,403	1,307	1,531	1,967	1,695	1,627	1,343
μ(MoK$_\alpha$), мм$^{-1}$		0,372	0,192	2,445	7,090	1,032	3,538	0,423
$2\theta_{max}$, град.		25	25	30	25	25	25	30
измеренные отражения		5837	17341	24333	7767	8431	7989	6454
независимые отражения		2838	3344	2622	4043	4220	3972	3751
R_{int}		0,0612	0,0475	0,0286	0,0441	0,0175	0,0306	0,0323
Число параметров		211	248	144	265	292	289	341
wR_2		0,1614	0,1039	0,0739	0,0825	0,1521	0,1786	0,1699
$R_1[F>4\sigma(F)]$		0,0573	0,0425	0,0611	0,0440	0,0558	0,0656	0,1003
S		1,078	0,913	0,986	0,843	1,133	1,007	1,032

Приложение Е.2

Атомные координаты (x10^4) и эквивалентные тепловые параметры (x10^3, Å^2) неводородных атомов N-[хлорфенилсульфонилимино(метил)-метил]-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (2.6о)

Атом	x	y	z	$U_{экв}$
Cl(1)	527(2)	1671(1)	893(1)	109(1)
S(1)	1904(1)	7506(1)	3672(1)	50(1)
N(1)	4751(3)	6730(2)	5230(2)	47(1)
N(2)	4282(3)	8360(2)	3919(2)	49(1)
O(1)	3696(4)	6484(3)	9333(2)	84(1)
O(2)	1109(3)	7132(2)	4642(2)	64(1)
O(3)	1244(3)	8451(2)	2986(2)	69(1)
C(1)	3971(4)	6550(3)	8397(2)	56(1)
C(2)	3748(3)	5186(3)	7744(2)	53(1)
C(3)	3990(4)	5297(3)	6707(2)	51(1)
C(4)	4519(3)	6722(3)	6224(2)	45(1)
C(5)	4752(4)	8055(3)	6874(2)	51(1)
C(6)	4526(4)	8000(3)	7903(2)	56(1)
C(7)	4826(6)	9376(4)	8607(3)	89(1)
C(8)	3240(4)	3744(4)	8279(3)	68(1)
C(9)	5367(3)	7970(3)	4661(2)	45(1)
C(10)	7504(4)	8798(3)	4808(2)	61(1)
C(11)	1537(3)	5842(3)	2909(2)	45(1)
C(12)	934(4)	4492(3)	3362(2)	53(1)
C(13)	614(4)	3202(3)	2740(3)	64(1)
C(14)	909(4)	3292(4)	1671(3)	64(1)
C(15)	1517(4)	4636(4)	1223(2)	65(1)
C(16)	1814(4)	5919(3)	1832(2)	55(1)

Приложение Е.3

Атомные координаты (x10^4) и эквивалентные тепловые параметры (x10^3, Å^2) неводородных атомов N-[фенилсульфонилимино(фенил)метил]-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (2.9c)

Атом	x	y	z	$U_{экв}$
S(1)	592(1)	7532(1)	8828(1)	46(1)
O(1)	-107(2)	8318(1)	9063(1)	62(1)
O(2)	1936(2)	7576(1)	8341(1)	68(1)
O(3)	-4987(2)	9259(1)	11156(1)	74(1)
N(1)	-869(2)	6930(1)	8260(1)	45(1)
N(2)	-2555(2)	6845(1)	9332(1)	43(1)
C(1)	1400(3)	6956(1)	9780(1)	42(1)
C(2)	1732(3)	7401(2)	10543(1)	54(1)
C(3)	2468(4)	6956(2)	11279(1)	68(1)
C(4)	2815(4)	6110(2)	11260(2)	74(1)
C(5)	2447(4)	5677(2)	10492(2)	78(1)
C(6)	1763(3)	6102(2)	9749(1)	61(1)
C(7)	-2278(3)	6715(1)	8524(1)	40(1)
C(8)	-3535(3)	6168(1)	7953(1)	42(1)
C(9)	-5149(3)	6017(1)	8119(1)	53(1)
C(10)	-6296(3)	5517(2)	7572(2)	66(1)
C(11)	-5826(4)	5148(2)	6867(2)	67(1)
C(10)	-4228(4)	5293(2)	6696(2)	65(1)
C(13)	-3068(3)	5800(1)	7235(1)	53(1)
C(14)	-3225(3)	7439(1)	9721(1)	41(1)
C(15)	-4054(3)	8218(1)	9307(1)	43(1)
C(16)	-4619(3)	8800(1)	9801(1)	55(1)
C(17)	-4480(3)	8692(2)	10729(1)	55(1)
C(18)	-3721(3)	7909(2)	11113(1)	54(1)
C(19)	-3149(3)	7292(1)	10652(1)	46(1)
C(20)	-4240(3)	8354(1)	8360(1)	54(1)
C(21)	-2428(3)	6467(2)	11037(1)	63(1)

Приложение Е.4

Атомные координаты (x10^4) и эквивалентные тепловые параметры (x10^3, Å^2) неводородных атомов 5-бром-6-гидрокси-7-изопропил-4-метил-2-(4-нитрофенил)-1,3-бензоксазол-6-ола (3.95г)

Атом	x	y	z	$U_{экв}$
Br(1)	7848(1)	2500	5588(1)	70(1)
N(1)	5263(2)	2500	1669(1)	40(1)
N(2)	3007(2)	2500	-3219(1)	48(1)
O(1)	7481(1)	2500	1119(1)	41(1)
O(2)	10482(2)	2500	4448(1)	63(1)
O(3)	3753(2)	2500	-3880(1)	75(1)
O(4)	1633(2)	2500	-3377(1)	69(1)
C(1)	7796(2)	2500	2162(1)	36(1)
C(2)	9200(2)	2500	2779(1)	40(1)
C(3)	9142(2)	2500	3812(1)	44(1)
C(4)	7763(2)	2500	4164(1)	42(1)
C(5)	6367(2)	2500	3524(1)	40(1)
C(6)	6432(2)	2500	2501(1)	37(1)
C(7)	4881(2)	2500	3886(2)	61(1)
C(8)	10679(2)	2500	2389(2)	51(1)
C(9)	10882(2)	671(3)	1799(2)	78(1)
C(9)#1	10882(2)	4329(3)	1799(2)	78(1)
C(11)	5923(2)	2500	894(1)	37(1)
C(12)	5218(2)	2500	-169(1)	37(1)
C(13)	3651(2)	2500	-408(2)	44(1)
C(14)	2932(2)	2500	-1405(2)	44(1)
C(15)	3784(2)	2500	-2160(1)	39(1)
C(16)	5326(2)	2500	-1950(2)	47(1)
C(17)	6045(2)	2500	-946(2)	44(1)

Приложение Е.5

Атомные координаты (x10^4) и эквивалентные тепловые параметры (x10^3, Å^2) неводородных атомов N-[4-(хлорфенилсульфонил)имино-(трибромметил)метил]-6-изопропил-3-метил-2-бром-1,4-бензохинонмоноимина (3.101)

Атом	x	y	z	$U_{экв}$
Br(1)	6762(1)	1019(1)	4950(1)	65(1)
Br(2)	6780(1)	4158(1)	4410(1)	60(1)
Br(3)	7058(1)	2146(1)	6689(1)	78(1)
Br(4)	1064(1)	156(1)	11287(1)	82(1)
Cl(1)	413(3)	4474(2)	1155(2)	89(1)
S(1)	1668(2)	2154(1)	5704(1)	33(1)
N(1)	3599(5)	2317(4)	5304(4)	37(1)
N(2)	3643(5)	2151(5)	7045(4)	42(1)
O(1)	1189(4)	736(3)	6222(3)	45(1)
O(2)	1050(4)	3012(4)	6272(3)	45(1)
O(3)	2441(7)	-2160(5)	10800(4)	105(2)
C(1)	770(7)	3829(7)	2425(5)	49(2)
C(2)	1115(8)	4712(6)	2846(6)	59(2)
C(3)	1399(7)	4185(6)	3845(5)	51(2)
C(4)	1338(6)	2812(5)	4410(4)	32(1)
C(5)	975(7)	1937(6)	3974(5)	43(2)
C(6)	683(7)	2449(6)	2971(5)	50(2)
C(7)	4309(6)	2222(5)	5986(5)	35(1)
C(8)	6090(6)	2384(5)	5550(5)	43(2)
C(9)	3265(6)	1087(6)	7936(5)	42(2)
C(10)	2473(7)	1260(7)	8961(5)	48(2)
C(11)	2174(7)	132(7)	9906(5)	54(2)
C(12)	2657(8)	-1202(8)	9928(6)	62(2)
C(13)	3412(7)	-1348(6)	8872(5)	47(2)
C(14)	3614(7)	-265(6)	7952(5)	47(2)
C(15)	1976(9)	2620(7)	8884(6)	78(2)
C(16)	3923(9)	-2739(7)	8946(6)	76(2)
C(17)	4158(12)	-2939(8)	7894(8)	122(4)
C(18)	5352(11)	-2988(9)	9330(9)	135(4)

Приложение Е.6

Атомные координаты (x10^4) и эквивалентные тепловые параметры (x10^3, Å^2) неводородных атомов N-[4-(метилфенилсульфонил)имино-(трихлорметил)метил]-3-изопропил-6-метил-2,5,5,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-она (3.105)

Атом	x	y	z	$U_{экв}$
Cl(1)	94(2)	8668(1)	-2162(1)	51(1)
Cl(2)	-4028(2)	8511(2)	1414(2)	85(1)
Cl(3)	-2034(2)	6277(2)	1045(2)	99(1)
Cl(4)	-1038(1)	9272(1)	1428(1)	44(1)
Cl(5)	-1294(1)	6933(1)	3066(1)	42(1)
Cl(6)	2219(1)	7687(1)	2898(1)	48(1)
Cl(7)	2013(2)	5615(1)	4856(1)	53(1)
Cl(8)	4744(1)	5355(1)	3254(1)	57(1)
S(1)	1426(1)	3599(1)	2696(1)	42(1)
N(1)	1775(3)	6187(3)	1705(2)	27(1)
N(2)	1986(4)	5490(3)	2803(3)	42(1)
O(1)	-2852(4)	9160(4)	-860(3)	75(1)
O(2)	2146(5)	3749(3)	1573(2)	66(1)
O(3)	-227(4)	3923(3)	2901(3)	62(1)
O(4)	1976(4)	4376(3)	3292(2)	53(1)
C(1)	-1820(5)	8446(4)	-281(4)	42(1)
C(2)	-2187(5)	7747(4)	973(4)	43(1)
C(3)	-956(4)	7699(3)	1626(3)	32(1)
C(4)	718(4)	7049(3)	1137(3)	25(1)
C(5)	1056(4)	7541(3)	-98(3)	31(1)
C(6)	-164(5)	8137(3)	-720(3)	34(1)
C(7)	2720(5)	7331(4)	-624(3)	39(1)
C(8)	3319(7)	6080(5)	-879(4)	62(1)
C(9)	3800(5)	7526(5)	-30(4)	50(1)
C(10)	2682(4)	6026(3)	3426(3)	34(1)
C(11)	2245(5)	2024(4)	3510(3)	38(1)
C(12)	1503(8)	1565(5)	4529(5)	83(2)
C(13)	2056(10)	322(6)	5138(6)	103(3)
C(14)	3396(8)	-495(5)	4723(5)	72(2)
C(15)	4085(8)	-15(6)	3766(6)	78(2)
C(16)	3548(7)	1262(5)	3110(4)	63(1)
C(17)	3963(11)	-1902(6)	5364(7)	120(3)
C(18)	3800(5)	7526(5)	-30(4)	50(1)
C(19)	2682(4)	6026(3)	3426(3)	34(1)

Приложение Е.7

Атомные координаты (x10^4) и эквивалентные тепловые параметры (x10^3, Å^2) неводородных атомов 2,5-дибром-6-изопропил-3-метил-N-[4-хлорфенилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноимина (3.130в)

Атом	x	y	z	$U_{экв}$
Br(2)	7043(1)	733(1)	10398(1)	61(1)
Br(1)	6588(2)	539(1)	5424(1)	93(1)
Cl(1)	-2448(4)	5132(2)	9943(2)	96(1)
O(3)	-220(8)	1873(5)	6186(5)	70(2)
O(2)	2100(8)	919(4)	7256(5)	66(2)
C(21)	-1417(10)	4233(7)	9020(7)	60(2)
C(16)	7656(10)	4233(7)	4189(8)	68(2)
C(14)	5795(12)	4228(9)	3039(8)	78(3)
C(20)	-1608(10)	4567(7)	7937(7)	59(2)
C(15)	7236(11)	4543(7)	3157(7)	66(2)
C(23)	330(10)	2489(7)	8703(7)	60(2)
C(22)	-486(11)	3216(8)	9425(7)	67(2)
C(17)	6683(9)	3632(6)	5049(6)	51(2)
C(18)	159(9)	2815(7)	7619(6)	51(2)
C(12)	5198(8)	3331(5)	4908(6)	42(2)
C(13)	4760(10)	3634(7)	3897(6)	65(3)
C(3)	7611(10)	-285(6)	7434(6)	49(2)
C(7)	4957(9)	2678(6)	8808(6)	47(2)
C(11)	4102(8)	2664(5)	5846(5)	38(2)
C(4)	7574(8)	-261(6)	8592(6)	45(2)
C(6)	5824(8)	1640(5)	8413(5)	36(2)
O(1)	8171(9)	-1081(5)	9203(5)	76(2)
N(2)	2522(7)	2584(5)	5710(5)	50(2)
C(5)	6746(8)	779(6)	8972(5)	38(2)
C(2)	6607(10)	581(6)	6878(6)	44(2)
C(1)	5633(9)	1557(6)	7320(5)	41(2)
N(1)	4598(7)	2388(5)	6831(5)	45(1)
S(1)	1167(2)	1913(2)	6693(2)	55(1)
C(8)	8760(13)	-1306(7)	6996(8)	74(3)
C(19)	-791(10)	3859(7)	7237(7)	59(2)
C(9)	10798(14)	-1583(10)	7230(11)	110(4)
C(10)	7818(17)	-2236(10)	7432(13)	121(5)

Приложение Е.8

Атомные координаты (x10^4) и эквивалентные тепловые параметры (x10^3, Å^2) неводородных атомов N-[метилфенилсульфонилимино-(фенил)метил]-2,6-ди-трет-бутил-5,5,6-трихлор-2-циклогексен-1-она (3.139)

Атом	x	y	z	$U_{экв}$
Cl(1)	0,38299(4)	0,66458(10)	0,25160(4)	0,0582(2)
Cl(2)	0,29589(5)	0,40861(11)	0,25684(5)	0,0714(3)
Cl(3)	0,46026(4)	0,35643(11)	0,26276(5)	0,0705(3)
S(1)	0,11295(4)	0,50589(9)	-0,05485(4)	0,0565(2)
N(1)	0,21255(12)	0,6000(3)	0,11975(13)	0,0453(5)
N(2)	0,11194(13)	0,6655(3)	-0,00548(14)	0,0570(6)
O(1)	0,46970(12)	0,4906(3)	0,12362(15)	0,0710(6)
O(2)	0,17180(12)	0,5096(3)	-0,07834(14)	0,0701(6)
O(3)	0,10481(14)	0,3746(3)	-0,01011(14)	0,0782(7)
C(1)	0,27421(14)	0,5824(3)	0,12052(15)	0,0410(6)
C(2)	0,33179(15)	0,5003(3)	0,19398(16)	0,0470(6)
C(3)	0,38255(15)	0,3978(3)	0,16992(17)	0,0510(7)
C(4)	0,40851(16)	0,4995(3)	0,11438(17)	0,0499(7)
C(5)	0,35725(14)	0,6062(3)	0,05205(15)	0,0439(6)
C(6)	0,29740(14)	0,6464(3)	0,05930(15)	0,0442(6)
C(7)	0,35269(18)	0,2384(4)	0,1268(2)	0,0675(9)
C(8)	0,3526(2)	0,1101(4)	0,1885(3)	0,0989(14)
C(9)	0,4004(2)	0,1792(5)	0,0850(3)	0,0954(13)
C(10)	0,27653(17)	0,2657(4)	0,0589(2)	0,0773(11)
C(11)	0,37569(16)	0,6685(4)	-0,01849(16)	0,0541(7)
C(12)	0,44344(18)	0,7663(4)	0,0154(2)	0,0713(9)
C(13)	0,3859(2)	0,5314(5)	-0,0675(2)	0,0812(11)
C(14)	0,31546(19)	0,7702(5)	-0,07675(19)	0,0722(10)
C(15)	0,15922(15)	0,6970(3)	0,06769(16)	0,0456(6)
C(16)	0,15248(15)	0,8444(3)	0,10650(17)	0,0483(7)
C(17)	0,1036(2)	0,9544(4)	0,0600(2)	0,0691(9)
C(18)	0,0958(2)	1,0898(5)	0,0975(3)	0,0879(12)
C(19)	0,1350(3)	1,1151(5)	0,1790(3)	0,0890(12)
C(20)	0,1843(2)	1,0081(5)	0,2256(3)	0,0809(11)
C(21)	0,19286(18)	0,8722(4)	0,18951(19)	0,0601(8)
C(22)	0,03426(15)	0,5270(3)	-0,14409(16)	0,0482(6)
C(23)	0,03653(18)	0,5899(4)	-0,21521(19)	0,0663(9)
C(24)	-0,0245(2)	0,5977(5)	-0,2856(2)	0,0725(10)
C(25)	-0,08834(17)	0,5437(4)	-0,28882(18)	0,0586(8)
C(26)	-0,08966(17)	0,4836(4)	-0,2179(2)	0,0636(8)
C(27)	-0,02937(17)	0,4750(4)	-0,1458(2)	0,0623(8)
C(28)	-0,1546(2)	0,5533(6)	-0,3676(2)	0,0947(13)