ДОНБАСЬКА ДЕРЖАВНА МАШИНОБУДІВНА АКАДЕМІЯ МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ» МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Авдсенко Анатолій Петрович

УДК 547.567.5

ДИСЕРТАЦІЯ

АКТИВОВАНИЙ СТЕРИЧНО НАПРУЖЕНИЙ ЗВ'ЯЗОК C=N В N-ЗАМІЩЕНИХ п-ХІНОНІМІНАХ

02.00.03 – Органічна хімія

02 – Хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідні джерела

_____А.П.Авдєєнко

Науковий консультант: Бурмістров Костянтин Сергійович, доктор хімічних наук, професор

Краматорськ – 2020

АНОТАЦІЯ

Авдєєнко А.П. Активований стерично напружений зв'язок C=N в N-заміщених п-хінонімінах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 «Органічна хімія» – ДЗВО Донбаська державна машинобудівна академія – ДЗВО Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпро, 2020.

Зміст анотації.

Дисертаційна робота присвячена встановленню хімічних властивостей, і фізико-хімічних та спектральних характеристик N-заміщених п-хінонімінів, що мають активований стерично напружений зв'язок C=N (ACH3) внаслідок присутності замісників в обох *орто*-положеннях до нього. Такі хіноніміни виявляють ряд особливостей за рахунок наявності ACH3 C=N. В результаті збільшення валентного кута C=N–X до 130 град і вище стерично утруднений зв'язок C=N одночасно стає активованим. Реакції нуклеофільного приєднання переважно перебігають за схемою 1,2-приєднання з утворенням сполук хінолідної будови.

Новизна роботи полягає у відкритті явища стеричної активації імінного зв'язку в N-заміщених п-хінонімінів з двома замісниками в *орто*-положеннях до імінного атому Карбону, незвичного напрямку перебігу реакцій нуклеофільного приєднання до *n*-хінонімінів з ACH3 C=N, що переважно відбуваються за схемою 1,2приєднання з утворенням сполук хінолідної будови та встановленні їх основних закономірностей.

Показано, що активований стерично напружений зв'язок C=N проявляється в N-заміщених *n*-хінонмоно- і діімінах з двома замісниками в *орто*-положенні до імінних атомів Карбону при збільшенні валентного кута C=N-X до 130–145 град за прецизійними атомно-молекулярними моделями "Tartu Models" При валентних кутах C=N-X більше 145 град хіноніміни стають термодинамічно нестійкими і їх отримання стає неможливим.

За результатами дослідження гідрогалогенування деяких N-заміщених *n*-хінонімінів та за допомогою квантово-хімічних розрахунків встановлено, що орієнтацію входження атома галогену в хіноїдне ядро при гідрогалогенуванні N-заміщених *n*-хінонімінів можна визначити за розподілом густини локалізації НВМО на атомах Карбону хіноїдного ядра.

Встановлено, що при галогенуванні N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів в реакційній масі перебігають декілька процесів, а саме: приєднання молекули галогену за C=C зв'язком хіноїдного ядра з утворенням циклогексенових структур; дегідрогалогенування циклогексенових структур з відновленням хінонімінових структур; приєднання молекули галогеноводня, що утворюється при дегідрогалогенуванні циклогексенових структур; прототропне перегрупування циклогексенових структур; відновленням бензоїдного ядра.

Знайдено, що при бромуванні N-заміщених 1,4-бензохінонімінів і їх відновлених форм при входженні двох атомів Брому в *орто*-положення до імінного атому Карбону утворюються термодінамічно нестійкі хіноніміни з валентним кутом C=N-X близьким до 145 град.

Доведено, що при галогенуванні N-заміщених п-хінонімінів значну роль відіграє процес дегідрогалогенування.

Для циклогексенових полігалоїдних напівхіноїдних сполук, отриманих при галогенуванні N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів, характерними є реакції відновлення, дегідрогалогенування, реакції з N-вмісними гетероциклами, тозилгідразином, арилсульфіновими та азидною кислотами. Встановлено регіоспецифічність реакції дегідрогалогенування напівхіноїдних сполук. Знайдено, що циклогексенові полігалоїдні напівхіноїдні сполуки виявляють оптичну активність і здатні до спонтанного поділу енантіомерів, в результаті чого отримані оптичні ізомери.

Спрогнозовано наявність активованого стерично напруженого зв'язку C=N в N-заміщених *n*-хінонмоно- і діімінах за величиною валентного кута C=N-X за допомогою прецизійних атомно-молекулярних моделей "Tartu Models".

Визначено структурні особливості N-заміщених *n*-хінонімінів з ACH3 C=N за результатами рентгеноструктурного аналізу, а також особливості їх спектрів ЯМР 1 H і ЯМР 13 C.

Встановлено вплив АСНЗ С=N в N-заміщених *n*-бензохінонмоноімінах на процеси *Z*,*E*-ізомерізації атому Нітрогену.

Встановлено, що взаємодія N-заміщених п-хінонімінів, що мають ACH3 C=N, зі спиртами відбувається за схемою 1,2-приєднання з утворенням сполук хінолідної будови.

Знайдено, що АСНЗ С=N впливає на напрямок реакцій N-арилсульфоніл-*n*хінонімінів з ароматичними амінами, гідразинами, азидною кислотою, діалкілфосфітами, фосфінітами. Встановлено, що, незважаючи на стеричне утруднення C=N зв'язку, реакції нуклеофільного приєднання відбуваються переважно за схемою 1,2-приєднання, або 1,2-приєднання-елімінування.

Встановлено, що наявність АСНЗ С=N впливає на окисно-відновні потенціали N-заміщених *n*-хінонімінів.

Визначено характерні особливості поведінки N-арилсульфоніл-*n*-хінонмоно- і діімінів з ACH3 C=N в умовах мас-спектрометричних досліджень, які полягають в наявності процесу монопротонування молекулярних іонів.

За допомогою квантово-хімічних розрахунків визначено загальні закономірності в прояві ACH3 C=N в N-заміщених *n*-хінонімінах.

Знайдено, що напівхіноїдні полігалоїдні сполуки, що отримані на основі N-заміщених *n*-хінонімінів, можуть мати АСНЗ С=N, який впливає на їх хімічні властивості.

В результаті проведеного дослідження збагатилася синтетична органічна хімія. Виявлені нові напрямки перебігу реакції N-заміщених п-хінонімінів і, в першу чергу, реакції 1,2-приєднання, що дають можливість отримувати сполуки хінолідної будови, які є біологічно-активними речовинами.

Серед досліджуваних N-заміщених п-хінонімінів виявлені кислотно-основні індикатори, агенти, що здатні вулканізувати і модифікувати каучуки. Виявлено корисні властивості деяких продуктів реакцій N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів, а саме: продукти реакції з піридинами є ефективними інгібіторами корозії, продукти реакції з діалкілфосфітами мають високі протизносні та протизадирні властивості, що дозволило розробити на їх основі середньо- та високотемпературні мастила для важконавантажених вузлів тертя кочення та ковзання, мастильно-охолоджуючі рідини та технологічні середовища для лезової обробки важкооброблюваних металів і сплавів.

Ключові слова: N-заміщені п-хіноніміни, активований стерично напружений зв'язок C=N, нуклеофільне приєднання, спирти, ароматичні аміни, гідразини, азидна кислота, діалкілфосфіти, окисно-відновні потенціали, мас-спектри, квантово-хімічні розрахунки, прецизійні атомно-молекулярні моделі "Tartu Models".

СПИСОК ОСНОВНИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації Монографії:

- 1. Авдєєнко А. П., Коновалова С. О. Хіноніміни: від протиракових препаратів до молекулярних комп'ютерів. Монографія, Краматорськ, 2018. 516 с. (Основний внесок здобувача: написання розділів 1, 4, 6, 8, 10, 11).
- Авдеенко А. П. Масс-спектры *пара*-хинониминов и *пара*-хиноноксимов. Монография, Краматорск, 2011. – 248 с. *Статті*
- Авдеенко А.П., Юсина А.Л., Менафова Ю.В., Пироженко В.В. Активированная стерически напряженная связь С=N в N-арилсульфонил-п-хинонмонои дииминах. І. Реакция со спиртами // ЖОрХ, 1995. – Том 31. – Вып.10. – С.1530–1535. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- Пироженко В.В., Авдеенко А.П. Исследование процессов топомеризации Nароил-п-бензохинонмоноиминов методом ЯМР // ЖОрХ, 1995 – Том 31. – Вып.11. – С. 1686–1691. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 3. Авдеенко А.П., Менафова Ю.В. Активированная стерически напряженная связь С=N в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. II. Реакция 2,3дихлор-N-арилсульфонил-1,4-нафтохинонмоноиминов с тозил- и арилгидразинами // ЖОрХ, 1996. – Том 32. – Вып. 10. – С. 1540–1544. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

- Авдеенко А.П., Менафова Ю.В., Жукова С.А. Активированная стерически напряженная связь C=N в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. III. Реакция с азотистоводородной кислотой // ЖОрХ, 1998. – Том 34. – Вып.2.– С.237–247. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 5. Авдеенко А.П., Жукова С.А. Некоторые реакции новых полухиноидных структур на основе N-арилсульфонил-п-хинониминов // ЖОрХ, 1998. Том 34.

– Вып.10. – С.1547–1554. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

- Авдеенко А.П., Жукова С.А. Синтез полигалоидных полухиноидных структур на основе N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминов, содержащих атомы водорода у sp³-гибридизованных атомов углерода // ЖОрХ, 1999. – Том 35. – Вып.3. – С.412–420. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 7. Авдеенко А.П., Жукова С.А. Исследование реакции со спиртами полигалоидных полухиноидных соединений, содержащих протоны у sp³-гибридизованных атомов углерода, на основе N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминов // ЖОрХ, 1999. – Том 35. – Вып.3. – С.447–451. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

 Авдеенко А.П., Юсина А.Л., Жукова С.А. Реакция полихлорпроизводных полухиноидных структур на основе N-арилсульфонил-п-хинониминов с Nсодержащими гетероциклами // ЖОрХ, 1999. – Том 35. – Вып.4. – С.610–615. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

- Авдеенко А.П., Менафова Ю.В., Юсина А.Л., Дементий Л.В. Активированная стерически напряженная связь С=N в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. IV. Прогнозирование и некоторые реакции // ЖОрХ, 1999. – Том 35.
 – Вып.6. – С.902–912. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 10. Авдеенко А.П., Менафова Ю.В. Активированная стерически напряженная связь C=N в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. V. Реакция с диалкилфосфитами // ЖОрХ, 1999. Том 35. Вып.6. С.913–919. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

11. Авдеенко А.П. Реакция N-арилсульфонил-1,4-бензохинониминов и полухиноидных структур на их основе с бис(п-диметиламинофенил)фосфинитом // ЖОрХ, 1999. – Том 35. – Вып.8. – С.1209–1217. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

- 12. Авдеенко А.П., Менафова Ю.В. Активированная стерически напряженная связь С=N в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. VI. Реакция с первичными ароматическими аминами // ЖОрХ, 2000. Том 36. Вып.2. С.267–275. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 13. Авдеенко А.П. Активированная стерически напряженная связь С=N в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. VII. Спектры ЯМР ¹Н и ЯМР ¹³С N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминов // ЖОрХ, 2000. – Том 36. – Вып.4. – С.547–552. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 14. Kostyanovsky R.G., Avdeenko A.P., Konovalova S.A., Kadorkina G.K., Prosyanik A.V. Spontaneous Resolution of New Conglomerates in the Series of 4-Arenesulfonylimino-2-cyclohexene-1-ones // Mendeleev Communication, 2000. -Р.16–18. (Основний внесок здобувача: No 1. _ планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 15. Авдеенко А.П., Жукова С.А., Менафова Ю.В., Юсина А.Л. Реакция N-арилсульфонил-п-хинониминов и полухиноидных соединений на их основе с арилсульфиновыми кислотами // ЖОрХ, 2000. – Том 36. – Вып.6. – С.842–846. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

- 16. Авдеенко А.П., Жукова С.А. Реакция полухиноидных соединений на основе Nарилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминов с тозилгидразином // ЖОрХ, 2000. – Том 36. – Вып.6. – С.850–853. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 17. Авдеенко А.П., Жукова С.А. Реакция полухиноидных соединений на основе N-арилсульфонил-п-хинониминов с азотистоводородной кислотой // ЖОрХ, 2000. – Том 36. – Вып.7. – С.1042–1044. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні

cmammi).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

18. Авдеенко А.П. Активированная стерически напряженная связь С=N в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. VIII. Масс-спектры N-арилсульфонилп-хинонмоно- и дииминов // ЖОрХ, 2000. – Том 36. – Вып.8. – С.1214–1226. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

19. Авдеенко А.П., Марченко И.Л., Коновалова С.А. Гидрохлорирование и гидробромирование N-(N-арилсульфониларилимидоил)-1,4-бензохинониминов // ЖОрХ, 2001. – Том 37. – Вып.1. – С.82–91. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

Авдеенко А.П., Пироженко В.В., Ягупольский Я.М., Марченко И.Л. Синтез, рентгеноструктурный анализ и спектры ЯМР ¹³С N-[N-арилсульфониларил(метил)имидоил]-1,4-бензохинониминов – производных N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинониминов // ЖОрХ, 2001. – Том 37. – Вып.7. – С.1043–1051. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

21. Авдеенко А.П., Юсина А.Л., Ягупольский Л.М. Активированная стерически напряженная связь С=N в N-арилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. IX. Синтез и реакции N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохинонимина // ЖОрХ, 2001. – Том 37. – Вып.8. – С.1183–1188. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

22. Авдеенко А.П., Марченко И.Л. Активированная стерически напряженная связь С=N в N-замещенных пара-хинонмоно- и дииминах. Х. Реакция N-[N-арилсульфонилфенил(метил)имидоил]-3,5-диметил-1,4-бензохинониминов со спиртами // ЖОрХ, 2001. – Том 37. – Вып.11. – С.1661–1665. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

23. Авдеенко А.П., Петрова С.А., Колодяжний М.В., Бурмистров К.С. Активированная стерически напряженная связь С=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XI. Окислительно-восстановительные потенциалы 2,6- и 3,5диметил-N-фенилсульфонил-1,4-бензохинониминов // ЖОрХ, 2002. – Том 38. – Вып.1. – С.36–40. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

- 24. Авдеенко А.П., Коновалова С.А. Галогенирование N-арилсульфонил-3-метил-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм. Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», Днепропетровск. 2001. – № 6. – С.31–35. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).
- 25. Авдеенко А.П., Коновалова С.А. Хлорирование N-арилсульфонил-2-метил-1,4бензохинониминов // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», Днепропетровск. 2002. – № 1. – С.20–23. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).
- 26. Авдеенко А.П., Коновалова С.А. Галогенирование N-арилсульфонил-2,5диметил(6-изопропил-3-метил, 5-изопропил-2-метил)-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», Днепропетровск. 2002. — № 2. — С.27–31. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).
- 27. Авдеенко А.П., Коновалова С.А. Галогенирование N-арилсульфонил-2,6(3,5)диметил-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», Днепропетровск. 2002. – № 2. – С.32–36. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).
- 28. Авдеенко А.П., Коновалова С.А. Галогенирование N-арилсульфонил-2-метил-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», Днепропетровск. 2002. – № 4. – С.26–28. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь

в написанні статті).

- 29. Авдеенко А.П., Коновалова С.А. Галогенирование N-арилсульфонил-2,3диметил-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии». Днепропетровск. 2002. – № 4. – С.29–32. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).
- 30. Пироженко В.В., Авдеенко А.П., Юсина А.Л., Коновалова С.А. Синтез и спектры ЯМР ¹³С N-замещенных пара-хиноиминов. II. N-арилтио- и N-арилсульфонил-1,4-бензохинонимины с повышенным электроноакцепторным характером хиноидного ядра // ЖОрХ, 2002. Том 38. Вып.8. С.1192–1199. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 31. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Бурмистров К.С., Торопин Н.В., Вакуленко А.В. Квантово-химические исследования строения N-замещенных п-хинон-иминов и их реакций с галогеноводородами // ЖОрХ, 2004. Том 40. Вып.7. С.1003–1006. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 32. Пироженко В.В., Авдеенко А.П., Юсина А.Л., Коновалова С.А. Синтез и спектры ЯМР ¹³С N-замещенных пара-хинониминов. III. N-арилтио- и N-арилсульфонил-1,4-бензохинонимины с повышенным электронодонорным характером хиноидного ядра // ЖОрХ, 2004. Том 40. Вып.8. С.1169–1176. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus

- 33. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н., Паламарчук Г.В. Галогенирование N-арилсульфонил-2,6-диизопропил-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», Днепропетровск, 2005. – № 2. – С.53–56. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті
- 34. Авдеенко А.П., Марченко И.Л., Юсина А.Л., Коновалова С.А., Лудченко О.Н. Активированная стерически напряженная связь С=N в N-замещенных п-

11

хинонмоно- и дииминах. XII. Бромирование N-ацил-4-аминофенолов // ЖОрХ, 2005. – Том 41. – Вып. 12. – С.1824–1829. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

- 35. Avdeenko A.P., Pirozhenko V.V., Konovalova S.A., Santalova A.A., Vakulenko A.V. Synthesis and structure investigations of N-arylsulfinyl-1,4-benzoquinonemonoimines // Regional Issue "Organic chemistry in Ukraine", Arkivoc, 2005. Part VIII. P.60–71. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 36. Авдеенко А.П., Коновалова С.А. Галогенирование N-замещенных парахинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. IV. Хлорирование и бромирование N-арилсульфонил-2-метил(2-хлор)-1,4-бензохинонмоноиминов // ЖОрХ, 2006. – Том 42. – Вып.3. – С.364–378. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

- Авдеенко А.П., Менафова Ю.В. Реакционная способность N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов. Взаимодействие с азотистоводородной кислотой // ЖОрХ, 2006. – Том 42. – Вып.3. – С.415–417.
- 38. Авдеенко А.П., Коновалова С.А. Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. V. Хлорирование и бромирование диалкилзамещенных N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов // ЖОрХ, 2006. – Том 42. – Вып.5. – С.689–701. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 39. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н. Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. VI. Хлорирование и бромирование алкилзамещенных в хиноидном ядре N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов // ЖОрХ, 2006. Том 42. Вып.5. С.702–707. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 40. Авдеенко А.П., Марченко И.Л. Реакция N-ацил-, N-[N-арилсульфонилбенз-(метил)имидоил]-1,4-бензохинонмоноиминов с азотистоводородной кислотой // ЖОрХ, 2006. – Том 42. – Вып.6. – С.894–899. (Основний внесок здобувача:

планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні cmammi).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

- 41. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н., Санталова А.А., Вакуленко А.В. Гидрохлорирование и гидробромирование некоторых N-ароил-1,4бензохинонмоноиминов // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», 2007. – № 1. – С.19–24. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).
- 42. Pirozhenko V.V., Rozhenko A.B., Avdeenko A.P., Konovalova S.A., Santalova A.A. Z,E-Izomerization mechanism for N-arylthio-1,4-benzoquinonimines: DNMR and DFT investigations // Magnetic Resonance in Chemistry, 2008. – Vol.46. – № 9, P.811–817. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду обговорення результатів наукового дослідження, сполук, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

43. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Сергеева А.Г., Паламарчук Г.В., Шишкин О.В. Взаимодействие N-алкил(арил)аминокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов со спиртами // ЖОрХ, 2009. – Том 45. – Вып.5. – С.692–698. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

- 44. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Сергеева А.Г., Боровая М.В. Взаимодействие N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов с азидом натрия // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», 2010. – № 6. – С.9–12. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).
- 45. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н., Леденева О.П., Вакуленко А.В. Гидрогалогенирование N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов // ЖОрХ, 2011. – Том 47. – Вып. 2. – С.223–237. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 46. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Пироженко В.В., Леденева О.Н., Санталова А.А. Гидрогалогенирование алкилзамещенных в хиноидном ядре N-[N-арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов // ЖОрХ, 2011. -Том 47. – Вып. 7. – С.1020–1028. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

47. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Леденёва О.П., Лудченко О.Н., Паламарчук Г.В., Зубатюк Р.И., Шишкин О.В. Галогенирование N-замещенных *пара*-хинонмоноиминов и эфиров *пара*-хинонмонооксимов. XIII. Некоторые особенности бромирования N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов // ЖОрХ, 2011. – Том 47. – Вып.10. – С.1482–1487. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

- 48. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Михайличенко О.Н., Шеляженко С.В., Пироженко В.В. Взаимодействие N-метил(трифторметил, арил)сульфонил-1,4бензохинонмоноиминов с азидом натрия // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», 2011. – № 6. – С.9–19. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).
- 49. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Михайличенко О.Н. Взаимодействие N-метил-(трифторметил, арил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с арил(алкил, ароил)гидразинами // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», 2012. – № 1. – С.9–13. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).
- Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Михайличенко О.Н., Санталова А.А., Паламарчук Г.В., Шишкин О.В. Активированная стерически напряженная связь С=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XIII. Реакция Nалкил(арил, трифторметил)сульфонил-, N-арилсульфонил-, N-арилсульфинили N-арилтио-1,4-бензохинонмоноиминов со спиртами // ЖОрХ, 2012. – Том 48. – Вып. 5. – С.647–654. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 51. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Леденева О.П., Санталова А.А., Пироженко В.В. Паламарчук Г.В., Шишкин О.В. Галогенирование N-замещенных парахинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. XIV. Галогенирование N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм // ЖОрХ, 2012. – Том 48. – Вып. 7. – С.933–942. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

52. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Васильева В.М. Взаимодействие N-фенил-(бензилиден, фенокси)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия и азидом натрия // Журнал «Вопросы химии и хим. технологии», 2012. – № 6. – С.17–22. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

- 53. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Васильева В.М., Паламарчук Г.В., Баумер В.Н., Шишкин О.В. Активированная стерически напряженная связь С=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XIV. Взаимодействие некоторых 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов со спиртами // ЖОрХ, 2013. Том 49. Вып. 1. С.59–68. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 54. Коновалова С.А., Авдеенко А.П., Сергеева А.Г., Марченко И.Л. Взаимодействие N-карбамоил-1,4-бензохинониминов с азидом натрия // ЖОрХ, 2014.
 – Том 50. – Вып.3. – С.357–361. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.
- 55. Коновалова С.А., Авдеенко А.П., Васильева В.М., Гончарова С.А. Взаимодействие N-фенил(бензилиден, фенокси)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов с азидом натрия // ЖОрХ, 2014. – Том 50. – Вып.3. – С.362–365. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

56. Коновалова С.А., Авдеенко А.П., Полищук М.В., Лысенко Е.Н., Баумер В.Н., Омельченко И.В., Гончарова С.А. Активированная стерически напряженная связь С=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XV. Синтез, структура, реакция со спиртами N-карбамоилпроизводных 1,4-бензохинонмоноиминов // ЖОрХ, 2015. – Том 51. – Вып. 12. – С.1772–1777. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

57. Коновалова С.А., Авдеенко А.П., Гончарова С.А., Дьяконенко В.В., Шишкина С.В. Взаимодействие N-сульфонилпроизводных 1,4-бензохинонмоноимина с замещенными гидразинами // ЖОрХ, 2016. – Том 52. – Вып.5. – С.659–664. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видания рходить до нарисово метрициої бази даних Scopus.

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

58. Авдєєнко А.П., Коновалова С.О., Шишкина С.В. Активированная стерически напряженная связь C=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XVI.

Закономерности в ее проявлении // ЖОрХ, 2018. – Том 54. – Вып.1 – С.66–81. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті).

Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

59. Авдєєнко А.П., Коновалова С.О., Шишкина С.В., Омельченко И.В. Активированная стерически напряженная связь С=N в N-замещенных п-хинонмоно- и дииминах. XVII. Циклогексеновые полигалогеновые структуры на основе N-арилсульфонил-п-хинониминов // ЖОрХ, 2018. – Том 54. – Вып.5. – С.671–686. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, синтез ряду сполук, обговорення результатів наукового дослідження, інтерпретація спектральних даних, участь в написанні статті). Видання входить до науково метричної бази даних Scopus.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

- 1. Юсіна Г.Л., Авдєєнко А.П., Величко Н.В., Менафова Ю.В. Реакція Nарилсульфоніл-п-хінонімінів з активованим С=N зв'язком з аліфатичними спиртами / XVII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Харків, 1995. – С.40. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- 2. Avdeenko A.P. New derivatives of quinoid compounds class. / Symposium on organic chemistry. May 21-24. Saint Petersburg, 1995. Р.5–6. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- Мєнафова Ю.В., Авдєєнко А.П. Незвичайний напрямок реакції заміщених в α-положенні до C=N зв'язку N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з тозилгідразином / XVII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Харків, 1995. – С.37. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- Авдєєнко А.П. Активований стерично напружений зв'язок в N-заміщених пхінонімінах / XVIII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Частина І. Дніпропетровськ, 1998. – С.28. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- Avdeenko A.P. The peculiarity of reaction of dialkylphosphites with N-arylsulfonyl-p-quinoneimines containing the substitutes in both α-positions to carbon atome of imine / XII International conference of chemistry of phosphorus compounds. ICCPC-XII. Abstracts. Kyiv, 1999. – P.48.

- Пироженко В.В., Авдєєнко А.П., Юсіна Г.Л. Конформаційна стабільність Nарилтіо-1,4-бензохінонімінів / XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. – С.122. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- Шишкіна С.В., Шишкін О.В., Авдєєнко А.П. Релаксація стеричної напруги у похідних нафтохіноніміну / XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. – С.132. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- Пироженко В.В., Авдєєнко А.П., Юсіна Г.Л., Коновалова С.О. Спектри ЯМР ¹³С 8. N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів заміщених N-арилтіота / XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. – С.178. (Основний здобувача: внесок планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- Авдєєнко А.П. Природа активованого стерично напруженого зв'язку C=N в Nзаміщених п-хінонімінах з двома замісниками в *орто*-положенні до імінного атома карбону / XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. – C.212. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- Авдєєнко А.П., Коновалова С.О. Прогнозування процесу гідрогалогенування N-заміщених пара-хінонімінів / XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. – С.215. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- 11. Авдеенко А.П., Коновалова С.А. Закономерности галогенирования Nзамещенных п-хинониминов / XX Українська конференція з органічної хімії, присвячена 75-річчю з дня народження академіка О.В.Богатського. Тези доповідей. Частина І. Одеса, 2004. – С.97. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- 12. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Румянцева А.Г. Некоторые реакции N-арил-

аминокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов / V Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Тези доповідей. Дніпропетровськ, 2007. – С. 40. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).

- Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Санталова А.А., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И., Паламарчук Г.В. Бромирование N-(N-арилсульфониларилимидоил)-1,4-бензохинонмоноиминов / V Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Тези доповідей. Дніпропетровськ, 2007. – С. 41. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И., Паламарчук Г.В. Особенности бромирования N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов / XXI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Чернігів, 2007. – С.81
- 15. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н. Дегидрогалогенирование галогенпроизводных N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов / XXI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Чернігів, 2007. – С.83. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- 16. Авдеенко А.П., Пироженко В.В., Коновалова С.А., Санталова А.А., Шишкин О.В., Зубатюк Р.И., Паламарчук Г.В. Бромирование N-(N-арилсульфонилбензимидоил)-1,4-бензохинонмоноиминов / XXI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Чернігів, 2007. – С.84. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- 17. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Румянцева А.Г. Синтез и реакции N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов / XXI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Чернігів, 2007. – С.85. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- 18. Авдєєнко А.П., Коновалова С.А., Михайличенко О.Н. Взаимодействие N-ал-

килсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с роданином калия и спиртами / Тези доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Дніпропетровськ, 2009. – С.165. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).

- 19. Васильева В.М., Авдеенко А.П., Коновалова С.А. Взаимодействие N-фенилацетил- и N-бензилиденацетил-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия и спиртами / IV Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення». Тези доповідей. Донецьк. 2010. – С.131 (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- 20. Авдеєнко А.П., Коновалова С.О., Васильєва В.М., Ледєньова О.П., Сергєєва О.Г., Паламарчук Г.В., Шишкін О.В. Реакція N-заміщених 3,5-диметил-1,4бензохінонмоноімінів зі спиртами / IV Українська конференція «Домбровські хімічні читання 2010». Тези доповідей. Львів, 2010. – С.35. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- 21. Авдеенко А.П., Коновалова С.О., Леденева О.П. Гидрогалогенирование Nацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов / XXII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Ужгород, 2010. – С.71. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- 22. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Васильева В.М. Синтез N-феноксиацетил-1,4-бензохинониминов и их реакции со спиртами / XXII Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Ужгород, 2010. – С.75. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Васильева В.М., Шишкин О.В., Паламарчук Г.В., Баумер В.Н. Структурные особенности N-ацил-2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов / Х Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Збірник тез. Харків, 2012. – С.7.

(Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).

- 24. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Васильева В.М., Шишкин О.В., Паламарчук Г.В., Баумер В.Н. Структурные особенности N-ацил-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов / Х Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Збірник тез. Харків, 2012. – С.8. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- 25. Авдєєнко А.П., Коновалова С.О. Активований стерично напружений зв'язок С=N в N-заміщених п-хінонімінах / XVII Наукова конференція «Львівські хімічні читання-2019». Збірник наукових праць, Львів, 2019. – С.120 (01). (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).
- 26. Авдєєнко А.П., Коновалова С.О. Активований стерично напружений зв'язок С=N в циклогексеновых структурах на основі N-заміщених п-хінонімінів / Тези доповідей ювілейної XXV Української конференції з органічної хімії, присвяченої 80-річчю IOX НАН України та 30-річчю IБОНХ ім.В.П.Кухаря НАН України, Луцьк, 2019. – С.57. (Основний внесок здобувача: планування наукового дослідження, інтерпретація отриманих спектральних і експериментальних даних, участь в написанні тез).

Запатентовані технічні рішення

- Авдєєнко А.П., Коновалова С.О. Адукти N-ацил-1,4-бензо(нафто)хінонімінів зі спиртами – 4-ациламідо-4-алкокси-2,5-циклогексадієн-1-они. Патент України на корисну модель № 130252. Заявл. 23.06.2018, опубл.26.11.2018. Бюл. № 22. (Основний внесок здобувача: запропонована формула винаходу, планування та участь в експерименті, обговорення результатів наукового дослідження та участь в написанні патенту).
- Авдєєнко А.П., Авдєєнко Є.А. Захисно-технологічне середовище для лезвійної обробки важкооброблюваних жароміцних нікелевих сплавів і високоміцних термічно оброблених сталей. Патент України на корисну модель № 85984. Заявл. 03.06.2013, опубл. 10.12.2013. Бюл. № 23. (Основний внесок здобувача:

запропонована формула винаходу, планування та участь в експерименті, обговорення результатів наукового дослідження та участь в написанні патенту).

- Авдєєнко А.П., Авдєєнко Є.А. Спосіб стабільного стружкодроблення при лезвійній обробці важкооброблюваних жароміцних сплавів і високоміцних термічно оброблених сталей. Патент України на корисну модель № 84240. Заявл. 07.05.2013, опубл. 10.10.2013. Бюл. № 19. (Основний внесок здобувача: запропонована формула винаходу, планування та участь в експерименті, обговорення результатів наукового дослідження та участь в написанні патенту).
- Авдєєнко А.П., Коновалова С.О., Безверхий М.П. Кислотно-основний індикатор. Патент України на корисну модель № 84243. Заявл. 07.05.2013, опубл. 10.10.2013. Бюл. № 19. (Основний внесок здобувача: запропонована формула винаходу, планування та участь в експерименті, обговорення результатів наукового дослідження та участь в написанні патенту).
- 5. Авдєєнко А.П., Федорінов В.А., Бєліцька О.Я., Авдєєнко Є.А. Середньотемпературне мастило для важконавантажених вузлів тертя кочення та ковзання. Патент України на корисну модель № 63811. Заявл. 02.03.2011, опубл. 25.10.2011. Бюл. № 20. (Основний внесок здобувача: запропонована формула винаходу, планування та участь в експерименті, обговорення результатів наукового дослідження та участь в написанні патенту).
- 6. Авдєєнко А.П., Поляков О.Є., Чередніченко П.Г. Високотемпературне пластичне мастило. Патент України на винахід № 27393. Заявл. 27.12.1993, опубл. 15.09.2000. Бюл. № 4. (Основний внесок здобувача: запропонована формула винаходу, планування та участь в експерименті, обговорення результатів наукового дослідження та участь в написанні патенту).
- Авдєєнко А.П. Мастило для вузлів тертя ковзання. Патент України на винахід № 15484А. Заявл. 25.03.1994, опубл. 30.06.1997. Бюл. № 3.
- Авдєєнко А.П. Високотемпературне мастило для важконавантажених вузлів тертя ковзання. Патент України на винахід № 12342А. Заявл. 13.12.1995, опубл. 28.02.1997. Бюл. № 1.

ANNOTATION

Avdeenko A.P. Activated sterically strained C=N bond in N-substituted pquinoneimines. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a doctor of chemical science degree in speciality 02.00.03 "Organic chemistry". – Donbass State Engineering Academy (DSEA) – Ukrainian State University of Chemical Technology (USUCT), Dnipro, 2020.

In this dissertation the chemical properties, as well as the physicochemical and spectral characteristics of N-substituted *p*-quinoneimines with substituents in the both *ortho*-positions towards to the imine carbon atom have been studied. These quinoneimines have a few features due to the presence of activated sterically strained C=N bond (ASSB). The increase in the C=N–X valence angle up to 130 degrees and above activates sterically strained C=N bond. The nucleophilic addition reactions preferably proceed under 1,2-addition scheme with formation of quinolide structure.

The novelty of this work is detection of unusual direction in reactions of N-substituted *p*-quinoneimines with two substituents in the *ortho*-positions towards to the imine carbon atom.

Characteristic features of the activated sterically strained C=N bond in N-substituted *p*quinoneimines have been detected, that makes it possible to predict it. With help of precision atomic-molecular models of "Tartu Models" the activated sterically strained C=N bond is shown to appear in N-substituted *p*-quinoneimines with substituents in the both *ortho*-positions towards to the imine carbon atom when the C=N–X valence angle is equal 130 degrees and above. ASSB C=N is observed up to 145 degrees of the C=N–X valence angle. Quinoneimines with higher C=N–X valence angle are thermodynamically unstable and cannot be obtained.

As result of study of halogenation of some N-substituted *p*-quinoneimines and quantum-chemical calculations, it is established the orientation of enter of a halogen atom into quinoid ring in hydrohalogenation of N-substituted p-quinonimines can be determined by the LUMO density on the Carbone atom in quinoid ring.

It has been established there are a several process in the halogenation of N-arylsulfonyl-1,4-benzoquinimines, namely: the addition of a halogen molecule to C=C bond in quinoid ring with formation of cyclohexene structures; the dehydrohalogenation of cyclohexene structures with reduction of the quinonimine structure; the addition of hydrohalogen molecule formed in dehydrohalogenation of cyclohexene structures; prototropic rearrangement of cyclohexene structures with the reduction of a benzoic ring.

The thermodynamically unstable quinone imines have a valence C=N-X angle of 145 degrees and more. They are found to form in bromination of N-substituted 1,4-

benzoquinonimines and their reduced forms with the entry of two large bromine atoms into *ortho*-positions toward the imine carbon atom.

In the halogenation of N-substituted p-quinonimines the process of dehydrohalogenation are proven to play a significant role.

Cyclohexene polyhaloid (half-quinoid) compounds obtained in the halogenation of N-arylsulfonyl-1,4-benzoquinone imines are characterized by reduction and dehydrohalogenation reactions, reactions with N-containing heterocycles, tosylhydrazine, arysulfinic and hydrogen nitrid acid. The regiospecificity of the dehydrohalogenation reaction of half-quinoid compounds was established. The cyclohexene polyhaloid (half-quinoid) compounds are found to have the optical activity. The spontaneous separation of the enantiomers is observed and as a result the optical isomers were obtained.

The presence of activated sterically strained C=N bond in N-substituted *p*-quinone mono- and diimines has been predicted using precision atomic molecular models of "Tartu Models" by the value of the C=N–X valence angle.

Structural features of N-substituted *p*-quinone imines with ASSB C=N were determined by the results of X-ray diffraction analysis, as well as the features of their ¹H and ¹³C NMR spectra.

The influence of the presence of ASSB C=N in N-substituted p-benzoquinone monoimines on the process of Z,E-isomerization has been established.

It is established the interaction of N-substituted p-quinone imines with ASSB C=N with alcohols occurs according under 1,2-addition scheme with the formation of compounds having quinolide structure.

It was found that ASSB C=N influences on the direction in reactions of N-arylsulfonyl*p*-quinone imines with aromatic amines, hydrazines, hydrogen nitrid acid, dialkylphosphites, phosphinites. Despite steric C=N bonding difficulties, nucleophilic addition reactions occur predominantly under 1,2-addition or 1,2-addition-elimination scheme.

It is established the presence of ASSB C=N influences on the redox potentials of N-substituted *p*-quinone imines.

The characteristic features of the behavior of N-arylsulfonyl-*p*-quinonemono- and diimines in the conditions of mass spectrometric studies, where there are the processes of mono- and diprotonation of molecular ions, are determined.

Quantum-chemical calculations have determined the general regularities in the appearance of ASSB C=N in N-substituted p-quinone imines.

It has been found the half-quinoid polyhalogen compounds obtained from N-substituted *p*-quinone imines can have ASSB C=N, which influence on their chemical properties.

The synthetic organic chemistry was enriched in result of this study. New directions in reaction of N-substituted *p*-quinone imines were found. That are 1,2-addition reactions, which make it possible to obtain quinolide structure compounds, which are bioactive compounds.

The acid-base indicators, vulcanizing and modifying agents of rubbers were found among N-substituted *p*-quinone imines. Useful properties of some reaction products of Narylsulfonyl-1,4-benzoquinoneimines have been revealed, namely: products in reaction with pyridines are effective corrosion inhibitors, products of reaction with dialkylphosphites have high antiwear and anti-scuff properties. As result the medium- and high-temperature greases for heavy-duty rolling and sliding friction units, the lubricants and technological media for blade treatment of heavy metals and alloys were developed.

Keywords: N-substituted *p*-quinone imines, activated sterically strained C=N bond (ASSB), nucleophilic addition, alcohols, aromatic amines, hydrazines, hydrogen nitrid acid, dialkylphosphites, redox potentials, mass spectra, quantum chemical calculations, precision atomic-molecular models "Tartu Models".

3MICT

ВСТУП	. 28
РОЗДІЛ 1. РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ N-ЗАМІЩЕНИХ <i>n</i> -ХІНОНІМІНІВ (ОГЛЯД	Ĺ
ЛІТЕРАТУРИ)	. 36
1.1. Історична довідка	. 36
1.2. Області застосування <i>n</i> -хінонімінів	. 37
1.3. Реакційна здатність N-заміщених <i>пара</i> -хінонімінів	. 38
1.3.1. Реакції нуклеофільного приєднання	. 41
1.3.1.1. Реакції з О-нуклеофілами	. 41
1.3.1.2. Реакції з S-нуклеофілами	. 43
1.3.1.2.1. Тіїлювання <i>пара</i> -хінонімінів	. 43
1.3.1.2.2. Роданування <i>пара</i> -хінонімінів	. 48
1.3.1.2.3. Взаємодія з сульфіновими кислотами	. 52
1.3.1.3. Реакції з N-нуклеофілами	. 64
1.3.1.3.1. Амінування <i>пара</i> -хінонімінів	. 64
1.3.1.3.2. Взаємодія з похідними гідразину	. 70
1.3.1.3.3. Взаємодія з азидною кислотою	. 73
1.3.1.4. Реакції з Hlg-нуклеофілами	. 80
1.3.1.4.1. Гідрогалогенування пара-хінонімінів	. 80
1.3.1.4.2. Галогенування пара-хінонімінів	. 89
1.3.1.5. Реакції з Р-нуклеофілами	. 91
1.3.2. Реакції нуклеофільного заміщення	. 96
1.3.3. Окисно-відновні потенціали як міра реакційної здатності хінонімінів.	
Квантово-хімічний підхід до опису реакцийної здатності хінонімінів	. 99
РОЗДІЛ 2. ГІДРОГАЛОГЕНУВАННЯ N-ЗАМІЩЕНИХ 1,4-ХІНОНІМІНІВ	111
2.1. Гідрогалогенування N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонмоноімін	і́в
	111
2.2. Гідрогалогенування деяких N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів 1	122
РОЗДІЛ З. ГАЛОГЕНУВАННЯ АЛКІЛЗАМІЩЕНИХ В ХІНОЇДНОМУ ЯДРІ N-	
АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,4-БЕНЗОХІНОНМОНОІМІНІВ І ЇХ ВІДНОВЛЕНИХ ФОРМ	М
	131
3.1. Хлорування незаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-	
бензохінонмоноімінів і їх відновлених форм	132

3.2. Галогенування N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохінонмоноімінів і їх
відновлених форм135
3.3. Галогенування N-арилсульфоніл-2-метил-1,4-бензохінонмоноімінів і їх
відновлених форм139
3.4. Галогенування 2,5-діалкілзаміщених N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів
і їх відновлених форм145
3.5. Галогенування N-арилсульфоніл-2,6(3,5)-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів і їх
відновлених форм150
3.6. Галогенування N-арилсульфоніл-2,3-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів і їх
відновлених форм153
РОЗДІЛ 4. РОЛЬ ПРОЦЕСІВ ДЕГІДРОГАЛОГЕНУВАННЯ ПРИ
ГАЛОГЕНУВАННІ N-ЗАМІЩЕНИХ <i>пара</i> -ХІНОНМОНОІМІНІВ 160
РОЗДІЛ 5. РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ЦИКЛОГЕКСЕНОВИХ ПОЛІГАЛОЇДНИХ
СПОЛУК НА ОСНОВІ N-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,4-ХІНОНІМІНІВ 171
5.1. Реакція відновлення 176
5.2. Реакція з N-вмісними гетероциклами
5.3. Реакція с арилсульфіновими кислотами
5.4. Реакція с тозилгідразином
5.5. Реакція с азидною кислотою
5.6. Реакция дегідрогалогенування і її регіоспецифічність
5.7. Оптична активність циклогексенових напівхіноїдних сполук
РОЗДІЛ 6. АКТИВОВАНИЙ СТЕРИЧНО НАПРУЖЕНИЙ ЗВ'ЯЗОК (ACH3) C=N B
N-ЗАМІЩЕНИХ 1,4-ХІНОНІМІНАХ 201
6.1. Прогнозування активованого стерично напруженого зв'язку C=N в N-заміщених
<i>пара</i> -хінонмоно- і діімінах
6.2. Особливості бромування N-заміщених-1,4-бензохінонімінів і N-заміщених-4-
амінофенолів
6.2.1. Бромування N-ацил-1,4-бензохінонімінів і N-ацил-4-амінофенолів 213
6.2.2. Бромування N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів і їх
відновлених форм
6.3. Структурні особливості і особливості спектрів ПМР і ЯМР ¹³ С N-заміщених
<i>пара</i> -хінонімінів з АСНЗ С=N. <i>Z,E</i> -Ізомеризація
6.3.1. Вивчення процесів Z, E-ізомеризації в N-арилтіо-1, 4-бензохінонімінах 226

6.3.2. Спектри ПМР і ЯМР ¹³ С N-арилсульфоніл- <i>пара</i> -бензохінонмоно- і діімінів з
активованим стерично напруженим зв'язком C=N 235
6.3.3. Дослідження процесів топомеризації N-ароїл- <i>пара</i> -бензохінонмоноімінів
методом динамічного ЯМР 239
6.3.4. Рентгеноструктурний аналіз і спектри ЯМР ¹ Н, ЯМР ¹³ С N-[N-
арилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4-бензохінонімінів – похідних N-
ароїл(ацетил)-1,4-бензохінонімінів
6.4. Взаимодія зі спиртами
6.4.1. Реакція N-арилсульфоніл- <i>пара</i> -хінонімінів з АСНЗ С=N зі спиртами 250
6.4.2. Реакція N-сульфоніл(сульфеніл, сульфініл)- <i>пара</i> -хінонімінів зі спиртами 253
6.4.3. Реакція N-[N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-3,5-диметил-1,4-
бензохінонімінів зі спиртами
6.4.4. Реакція 3,5-дизаміщених N-ацил-1,4-бензохінонімінів, що володіють АСНЗ
C=N, зі спиртами
6.4.5. Реакція N-алкіл(арил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонімінів зі спиртами 271
6.4.6. Синтез, структура і реакція зі спиртами N-карбамоїлпохідних 1,4-
бензохінонімінів
6.5. Взаємодія з первинними ароматичними амінами
6.6. Взаємодія з гідразинами
6.7. Взаємодія з азидною кислотою
6.7.1. Реакція N-арилсульфоніл- <i>пара</i> -хінонмоно- і діімінів с азидною кислотою 289
6.7.2. Реакція N-метил(трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з
азидом натрію
6.7.3. Реакція N-ацил-, N-[N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-1,4-
бензохінонмоноімінів с азидною кислотою
6.7.4. Реакція N-арил(бензиліден, фенокси) ацетил-1, 4-бензохінонмоноімінів з
азидною кислотою
6.7.5. Взаємодія N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з азидною
кислотою
6.8. Взаємодія з діалкілфосфітами і фосфінітами
6.9. Окисно-відновні потенциали <i>пара</i> -хінонімінів з АСНЗ С=N
6.10. Характерні особливості мас-спектрів N-арилсульфоніл- <i>пара</i> -хінонмоно- і
діімінів

6.11. Загальні закономірності в прояві АСНЗ С=N в N-заміщених пара-хінонімія	łax
	326
6.12. АСНЗ С=N в напівхіноїдних полігалоїдних сполуках на основі <i>пара</i> -	
хінонімінів	340
РАЗДІЛ 7. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	351
7.1. Експериментальна частина до розділу 2	351
7.2. Експериментальна частина до розділу 3	357
7.3. Експериментальна частина до розділу 4	362
7.4. Експериментальна частина до розділу 5	363
7.5. Експериментальна частина до розділу 6	369
7.5.1. Експериментальна частина до підрозділу 6.1	369
7.5.2. Експериментальна частина до підрозділу 6.2	370
7.5.3. Експериментальна частина до підрозділу 6.3	374
7.5.4. Експериментальна частина до підрозділу 6.4	377
7.5.5. Експериментальна частина до підрозділу 6.5	387
7.5.6. Експериментальна частина до підрозділу 6.6	391
7.5.7. Експериментальна частина до підрозділу 6.7	393
7.5.8. Експериментальна частина до підрозділу 6.8	406
7.5.9. Експериментальна частина до підрозділу 6.9	409
7.5.10. Експериментальна частина до підрозділу 6.10	410
7.5.11. Експериментальна частина до підрозділу 6.11	410
7.5.12. Експериментальна частина до підрозділу 6.12	411
ВИСНОВКИ	415
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	417
ДОДАТКИ	460

ВСТУП

Обгрунтування вибору теми дослідження. Сполуки хінонімінної будови зустрічаються в природі і є біологічно активними речовинами. *Пара*-хіноніміни знайшли використання як аналітичні реагенти, хімічні і біологічні сенсори, фармакологічні препарати, пестициди, барвники, вулканізуючі і модифікуючі агенти каучуків, в кольоровій фотографії, в фарбах для волосся, в молекулярних комп'ютерах тощо. Такий спектр областей використання *пара*-хінонімінів обумовлює велику увагу, що приділяється хімії N-заміщених *n*-хінонімінів. Багатьма дослідниками вивчалась і вивчається в теперішній час реакційна здатність N-заміщених п-хінонімінів.

Для N-заміщених *n*-хінонімінів є характерним широкий спектр хімічних реакцій. Реакції 1,4-, 6,3-, 6,1- та 1,6- нуклеофільного приєднання, що приводить до переходу хіноїдної структури в бензоїдну. Рухомою силою такого процесу є окисновідновний потенціал: чим вище ОВП, тем більша схильність хінонімінів до таких реакцій. Реакції 1,2- і 6,5-приєднання дають продукти хінолідної будови, 1,2- і 6,5приєднання-елімінування – продукти хіноїдної будови. В реакціях 3,4- або 4,3приєднання за зв'язком С=С хіноїдного ядра, окремий випадок – циклоприєднання, утворюються циклогексенові структури. Відома також реакція з розривом зв'язку N-R – індофенольна та індоанілінова реакція С.І.Бурмістрова. Треба відмітити, що реакція 1,2-приєднання за C=N зв'язком спостерігається дуже рідко. Одним із факторів, що впливає на напрямок перебігу реакцій N-заміщених *n*-хінонімінів є стеричний фактор, який, як правило, перешкоджає перебігу реакцій за стерично утрудненим реакційним центром. Винятком є деякі реакції N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміну, що перебігають за схемою 1,2-приєднання, незважаючи на стеричне утруднення атому Нітрогену. Такий незвичайний напрямок реакції Nацетил-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміну представляє значний інтерес в зв'язку з відкриттям нових напрямків в перебігу реакцій, в тому числі і дуже рідкісних реакцій 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної будови. В цьому випадку стерично утруднений зв'язок C=N є одночасно активованим.

З урахуванням окресленого вище, вивчення теоретичних засад незвичайного перебігу реакцій N-заміщених п-хінонімінів з об'ємними замісниками в хіноїдному ядрі в обох *орто*-положеннях до імінного атому Карбону, що дає можливість отримувати сполуки хінолідної будови, є науково обґрунтованим та актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась у лабораторії тонкого органічного синтезу кафедри хімії та охорони праці Донбаської державної машинобудівної академії Міністерства освіти і науки України у рамках наступних держбюджетних тем

– що фінансуються МОН України:

Д-02-2019 "Синтез, структура та реакційна здатність нових N-ацил-1,4бензохінонімінів. Нові біологічно активні сполуки і присадки для технологічних рідин" з 01.01.2019 (№ держреєстрації 0119U000243);

Д-06-2015 «Синтез, спектральні і структурні дослідження та дослідження реакційної здатності N-алкіл(трифторметил, арил)сульфоніл-1,4-бензохінонімінів» з 01.01.2015 по 31.12.2017 (№ держреєстрації 0115U003127);

Д-01-2012 «Синтез, спектральні і структурні дослідження та дослідження реакційної здатності N-фенілацетил(N-феноксиацетил-, N-бензиліденацетил)-1,4бензохінонімінів і їх аналогів» з 01.01.2012 по 31.12.2014 (№ держреєстрації 0112U001243);

Д-01-2009 «Синтез, спектральні і структурні дослідження та дослідження реакційної здатності гідразонів *n*-хінонів та N-ариламінокарбоніл-1,4бензохінонімінів та їх аналогів» з 01.01.2009 по 31.12.2011 (№ держреєстрації 0109U002671);

Д-01-2004 "Синтез, спектральні і структурні дослідження і дослідження реакційної здатності нових похідних N-заміщених *n*-хінонімінів" з 01.01.2005 по 31.12.2008 (№ держреєстрації 0104U004044);

Д-01-2000 "Синтез, структурні і спектральні дослідження та дослідження Nзаміщених *n*-хінонімінів, похідних *n*-хіноноксимів та продуктів їх перетворення. Встановлення закономірностей перебігу деяких реакцій. Дослідження структур з хіральними центрами. Отримання оптично активних сполук. Скринінг нових сполук на біологічну активність" з 01.01.2000 по 31.12.2003 (№ держреєстрації 0100U001545);

Г-11-1996 "Дослідження реакційної здатності і спектральні дослідження Nзаміщених *n*-хінонімінів і похідних *n*-хінонмонооксимів з активованим стерично напруженим зв'язком C=N. Дослідження нових сполук на біологічну активність" з 01.01.1996 по 31.12.1999 (№ держреєстрації 0198U004246);

Г-04-1991 "Синтез, реакції і пошук шляхів практичного застосування Nзаміщених *n*-хінонімінів та продуктів їх реакції" з 01.01.1991 по 31.12.1994 (№ держреєстрації 01.9.10021029); – за планом кафедральних НДР:

Дк-04-2015 "Синтез гетероциклічних сполук на основі N-заміщених 1,4хінонімінів" з 01.09.2015 по 30.06.2020 (№ держреєстрації 0115U004731);

Дк-10-2010 "N-Ароїл(ацетил)- та N-арилсульфонілбенз(метил)імідоїл-1,4бензохіноніміни. Синтез і реакційна здатність" з 01.09.2010 по 30.06.2015 (№ держреєстрації 0110U006159);

Дк-02-2005 "Дослідження реакцій N-заміщених *n*-хінонімінів з арилсульфіновими кислотами" з 01.09.2005 по 30.06.2010 (№ держреєстрації 0106U008915);

Дк-06-2000 "Дослідження реакцій N-заміщених *n*-хінонімінів з CHкислотами. Дослідження можливості циклізації продуктів реакцій" з 01.09.2000 по 30.06.2005 (№ держреєстрації 0100U001841);

Г-01-1995 "Дослідження в області N-заміщених п-хінонімінів. Структурні дослідження. Дослідження реакційної здатності" з 01.07.1995 по 30.06.2000 (№ держреєстрації 0100U001841).

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягала у вивченні явища стеричної активації імінного зв'язку в N-заміщених *n*-хінонімінах і полігалоїдних циклогексенових (напівхіноїдних) сполуках, включно з прогнозуванням активованого стерично напруженого зв'язку C=N (ACH3), вивченні незвичного напрямку перебігу реакцій нуклеофільного приєднання до N-заміщених *n*-хінонімінів з ACH3 з утворенням сполук хінолідної будови та встановленні закономірностей структурних, спектральних та фізико-хімічних характеристик в розглянутих сполуках.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні завдання:

• Дослідити гідрогалогенування N-заміщених 1,4-хінонімінів. Квантовохімічними методами визначити орієнтацію входження атому галогену в хіноїдне ядро за розподілом електронної густини на атомах Карбону хіноїдного ядра.

Вивчити галогенування N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів • 3 урахуванням наявності різних процесів, а саме: приєднання молекули галогену за C=C зв'язком хіноїдного 3 ядра утворенням циклогексенових структур; дегідрогалогенування циклогексенових структур з відновленням хінонімінної структури; приєднання молекули галогеноводню до хінонімінів, що утворюються;

прототропного перегрупування циклогексенових структур з відновленням бензоїдного ядра.

• Вивчити особливості бромування N-заміщених 1,4-бензохінонімінів і їх відновлених форм.

• Дослідити роль процесів дегідрогалогенування при галогенуванні Nзаміщених *n*-хінонмоноімінів.

• Дослідити реакційну здатність циклогексенових полігалоїдних сполук, отриманих на основі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів.

• Спрогнозувати наявність активованого стерично напруженого зв'язку C=N в N-заміщених *n*-хінонмоно- і діімінах за величиною валентного кута C=N–X.

• Визначити структурні особливості, а також особливості спектрів ПМР і ЯМР ¹³С N-заміщених *n*-хінонімінів з активованим стерично напруженим зв'язком (ACH3) C=N. Дослідити *Z*,*E*-ізомерізацію N-заміщених *n*-бензохінонмоноімінів та вплив наявності ACH3 C=N на процес *Z*,*E*-ізомерізації.

• Вивчити взаємодію N-заміщених *n*-хінонімінів з АСНЗ С=N зі спиртами.

• Дослідити вплив наявності АСНЗ С=N на напрямок реакцій з ароматичними амінами, гідразинами, азидною кислотою, діалкілфосфітами, фосфінітами.

• Вивчити вплив наявності АСНЗ С=N на окисно-відновні потенціали Nзаміщених *n*-хінонімінів.

• Визначити характерні особливості поведінки N-арилсульфоніл-*n*-хінонмоноі діімінів в умовах мас-спектрометричних досліджень.

• Визначити загальні закономірності в прояві АСНЗ С=N в N-заміщених *n*хінонімінах.

• Встановити наявність АСНЗ C=N в напівхіноїдних полігалоїдних сполуках на основі N-заміщених *n*-хінонімінів та його вплив на їх хімічні властивості.

Об'єкти дослідження – N-заміщені 1,4-хіноніміни та напівхіноїдні сполуки на основі N-заміщених 1,4-хінонімінів з активованим стерично напруженим зв'язком C=N.

Предмет дослідження – прогнозування наявності активованого стерично напруженого зв'язку C=N в N-заміщених *n*-хінонімінах та напівхіноїдних сполуках на їх основі, відмінність реакційної здатності хінонімінів з АСНЗ C=N від звичайних хінонімінів, особливості будови, спектральних характеристик та фізико-хімічних характеристик хінонімінів з АСНЗ C=N.

31

Методи дослідження – органічний синтез, спектроскопія ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁹F, IЧ спектроскопія, мас-спектрометрія, квантово-хімічні розрахунки, тонкошарова хроматографія, вольт-амперометричні вимірювання окисно-відновних потенціалів, рентгеноструктурний та елементний аналіз.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше виявлено незвичайний напрямок в перебігу реакцій N-заміщених *n*-хінонімінів з двома замісниками в *орто*-положенні до імінного атому Карбону.

Вперше здійснено прогнозування наявності активованого стерично напруженого зв'язку в N-заміщених *n*-хінонімінах. Показано, що ACH3 C=N проявляється в N-заміщених *n*-хінонімінах при наявності в молекулі валентного кута C=N-X більше 130 град за прецизійними атомно-молекулярними моделями "Tartu Models".

Вперше проведено квантово-хімічні розрахунки, що дозволили визначати орієнтацію входження атому галогену в хіноїдне ядро, та досліджено гідрогалогенування деяких N-заміщених *n*-хінонімінів.

галогенування N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів вивчено Вперше 3 врахуванням наявності різних процесів, а саме: приєднання молекули галогену за C=C зв'язком хіноїдного ядра 3 утворенням циклогексенових структур; дегідрогалогенування циклогексенових структур з відновленням хінонімінної приєднання галогеноводню, структури; молекули шо утворюється при дегідрогалогенуванні циклогексенових структур; прототропного перегрупування циклогексенових структур з відновленням бензоїдного ядра.

Виявлені особливості бромування N-заміщених 1,4-бензохінонімінів і їх відновлених форм.

Вперше виявлені структурні особливості, а також особливості спектрів ПМР і ЯМР ¹³С N-заміщених *n*-хінонімінів з АСНЗ С=N та досліджено *Z*,*E*-ізомерізацію Nзаміщених *n*-хінонмоноімінів та вплив наявності АСНЗ С=N на процес *Z*,*E*ізомерізації.

Вперше вивчено взаємодію N-заміщених *n*-хінонімінів з ACH3 C=N зі спиртами з утворенням продуктів хінолідної будови.

Вперше досліджено вплив наявності АСНЗ С=N на напрямок реакцій Nарилсульфоніл-*n*-хінонімінів з ароматичними амінами, гідразинами, азидною кислотою, діалкілфосфітами, фосфінітами. Вперше досліджено вплив наявності АСНЗ С=N на окисно-відновні потенціали N-заміщених *n*-хінонімінів.

Вперше визначені характерні особливості поведінки N-арилсульфоніл-*n*хінонмоно- і діімінів в умовах мас-спектрометричних досліджень.

Вперше визначені загальні закономірності в прояві АСНЗ С=N в N-заміщених *n*-хінонімінах.

Вперше встановлена наявність АСНЗ С=N в напівхіноїдних полігалоїдних сполуках на основі N-заміщених *n*-хінонімінів та вплив на їх хімічні властивості.

Практичне значення отриманих результатів. Збагатилася синтетична органічна хімія. Виявлені нові напрямки перебігу реакції N-заміщених *n*-хінонімінів з ACH3 C=N з утворенням продуктів хінолідної будови, що є біологічно активними речовинами. Серед досліджуваних N-заміщених n-хінонімінів виявлені кислотноосновні індикатори, агенти вулканізації та модифікації каучуків. Виявлені корисні властивості деяких продуктів реакції N-арилсульфоніл-1,4-хінонімінів, а саме: продукти реакції з піридинами є ефективними інгібіторами кислотної корозії, продукти реакції з діалкілфосфітами мають високі протизносні та протизадирні властивості, що дозволило розробити на їх основі середньо- та високотемпературні мастила для важконавантажених вузлів тертя кочення та ковзання, мастильнота рідини технологічні середовища охолоджуючі для лезової обробки важкооброблюваних металів та сплавів.

Структура та обсяг роботи. Дисертація викладена на 377 сторінках машинописного тексту та складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків, експериментальної частини, списку використаних джерел (474 найменування), додатку, що містить 27 рисунків та 141 таблицю.

В першому розділі (огляд літератури) узагальнені та систематизовані дані про реакційну здатність N-заміщених *n*-хінонімінів. Приділено увагу реакціям нуклеофільного приєднання, окисно-відновним потенціалам, як мірі реакційної здатності хінонімінів. Систематизовано напрямки використання N-заміщених *n*хінонімінів. Результати особистих досліджень автора представлені в наступних п'яти розділах. Другий розділ присвячено гідрогалогенуванню N-заміщених 1,4хінонімінів, третій розділ – галогенуванню алкілзаміщених в хіноїдному ядрі Nароїл(арилсульфоніл)-1,4-бензохінонмоноімінів та їх відновлених форм, четвертий розділ – процесам дегідрогалогенування при галогенуванні N-заміщених 1,4бензохінонмоноімінів, п'ятий розділ – дослідженню реакційної здатності циклогексенових полігалоїдних сполук на основі N-арилсульфонил-1,4-хінонімінів, шостий розділ – дослідженню N-заміщених n-хінонімінів з активованим стерично напруженим зв'язком C=N, а саме дослідженню реакційної здатності, виявленню особливостей їх будови, особливостей спектрів ЯМР ¹H, ¹³C, мас-спектрів, окисновідновних потенціалів.

Особистий внесок здобувача включає систематизацію літературних джерел з теми, висунення ідей, постановки завдань, обговорення результатів узагальнення експериментальних та розрахункових даних, написання статей. Рентгеноструктурні дослідження виконані д.х.н. О.В.Шишкіним та к.х.н. С.В.Шишкіною в ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України (м.Харків). Запис спектрів ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁹F, мас-спектрів виконано к.х.н. В.В.Пироженко (ІОХ НАН України, м.Київ). Окисно-відновні потенціали виміряні д.х.н. К.С.Бурмістровим (УДХТУ, м.Дніпро).

Квантово-хімічні розрахунки виконано спільно з к.х.н. Шишкіною С.В., к.х.н. Паламарчуком Г.В. у відділу ОРСІКХ ДНУ НТК «ІМК» НАНУ та Україноамериканській лабораторії квантової хімії (м.Харків, Україна–Джонсон, США).

Спектри потенційної біологічної активності синтезованих сполук отримані за допомогою програми PASS, розробленої у лабораторії структурно-функціонального конструювання ліків IБМХ РАМН.

В роботі приймали участь аспіранти Євграфова Н.І., Величко Н.В., Юсіна Г.Л., Глиняна Н.М., Мєнафова Ю.В., Гончарова С.А., Коновалова С.О., Марченко І.Л., Романьков Д.А., Санталова Г.О., Лудченко О.М., Михайличенко О.М., Лєдєньова О.П., Міхєєнко В.М.

В обговоренні теоретичних положень дисертаційної роботи приймали участь д.х.н. К.С.Бурмістров та д.х.н. О.В.Просяник (УДХТУ, м.Дніпро).

Апробація результатів дисертації. Результати роботи представлені на українських і міжнародних конференціях та симпозіумах: XVII Українській конференції з органічної хімії (Харків, 1995), XVIII (Дніпропетровськ, 1998), XIX (Львів, 2001), XX (Одеса, 2004), XXI (Чернігів, 2007), XXII (Ужгород, 2010), XXV (Луцьк, 2019); на Симпозіумі з органічної хімії (Санкт-Петербург, 1995), XII Міжнародній конференції з хімії фосфорних сполук (Київ, 1999), V Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2007), IV Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2009), IV Українській конференції «Домбровські хімічні читання-2010» (Львів, 2010), X Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних читань хімії (Харків, 2012), XVII Науковій конференції «Львівські хімічні читання-2019» (Львів, 2019).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 59 статей у спеціалізованих журналах, зокрема 47 статей у закордонних журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами WoS, SCOPUS, 2 монографії, 26 тез на міжнародних та національних конференціях та 8 патентів України.

РОЗДІЛ 1. РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ N-ЗАМІЩЕНИХ *n*-ХІНОНІМІНІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1. Історична довідка

Хіноніміни є ізоелектронними аналогами хінонів, в яких один або два атоми Оксигену замінені іміногрупами.

Перші представники хінонімінів, N-хлор-1,4-бензохінонмоноімін і N,N'-дихлор-1,4-бензохінондіімін, хіміками-синтетиками були отримані у 1874 [1] і у 1879 [2] роках відповідно. Хоча ще у 1845 році М.М.Зініним був синтезований хінонхлорімін

$$CI-N=$$
 $N-CI$,

HN= → O Ta HN=

будову якого на той час не було встановлено [3].

Найпростіші 1,4-бензохінонмоно- і дііміни

синтезовані Бандровським у 1889 році в результаті окиснення відповідно *п*амінофенолу та *n*-фенілендіаміну [4]; вони є високо реакційноздатними і дуже нестабільними сполуками.

N-Хлорпохідні хінонімінів є більш стійкими, проте залишаються високо реакційноздатними.

Найпростіший індофенол но- — N= — Був отриманий у 1874 р. [5], а у 1882 році за реакцією N,N'-дихлор-1,4-бензохінондііміну з аніліном і *орто*толуїдином – перші хінонімінові барвники [6].

У 1887 році здійснено синтез індаміну – толуїленового синього – базової структури азинових барвників [7]



У 1888 році вперше синтезовані хінонаніли – N-арил-1,4-бензохінонмоноіміни і N,N'-діарил-1,4-бензохінондііміни [8], які є одними з найбільш стійких N-заміщених *пара*-хінонімінів.

Синтез N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і діімінів, стабільних і одночасно реакційноздатних сполук, відкрив новий етап в хімії хінонімінів [9, 10]. Ці сполуки виявилися найбільш зручними для досліджень в області хінонімінів, тому багато закономірностей реакцій *n*-хінонімінів вивчені саме на прикладі N-арилсульфонілпохідних 1,4-хінонімінів.
1.2. Області застосування *n*-хінонімінів

Хіноніміни володіють специфічними властивостями, що обумовлюють широкий спектр їх застосування. У монографії «Хіноніміни: від протиракових препаратів до молекулярних комп'ютерів» [11] зібрано та систематизовано дані щодо застосування пара-хінонімінів і пара-хіноноксимів. Вони знайшли широке застосування у якості аналітичних реагентів (в експрес-методі якісного аналізу і в кількісному аналізі як кислотно-основні та окисно-відновні, адсорбційні, флуоресцентні та металохромні індикатори), хімічних та біохімічних сенсорів, органічних люмінофорів, барвників, пестицидів (фунгібактерицидів і інсектоакарицидів), вулканізуючих і модифікуючих агентів каучуків, фармакологічних препаратів (протиракових, антибіотиків, протитуберкульозних, противірусних та ін). В основі кольорової фотографії лежать процеси, в яких утворюються кольорові компоненти з хінонімінною будовою. Хіноніміни можуть бути використані в молекулярних комп'ютерах в якості молекулярних перемикачів і нанопровідників. Існує ряд інших перспективних шляхів застосування хінонімінів, наприклад, в якості сорбентів в біосепарації, для отримання поверхнево-активних комплексів з переносом заряду, які можуть знайти застосування в молекулярній електроніці, в якості робочих речовин сухих хімічних елементів, ефективних дегідроароматизуючих засобів, стабілізаторів жирів, масел, антиоксидантів і антидеградантов (стабілізаторів) гум, бензинів, кумолу, інгібіторів полімеризації ненасичених етиленових мономерів, і антиозонантів ненасичених полімерів. Ряд хінонімінів проявляє термохромні і фотохромні властивості. Хіноніміни запропоновані в якості органічних барвників – носіїв оптичної інформації для оптичних дисків постійної пам'яті для лазерного запису. Деякі хіноніміни представляють інтерес для створення рідкокристалічних дисплеїв і для кольорового термодруку.

Сполуки хінонімінної будови зустрічаються в природі і є біологічно активними речовинами. Велике значення мають хінонімінні метаболіти лікарських препаратів. Широко вивчено утворення метаболітів парацетамолу [11–14] і диклофенаку [11, 15–17], що володіють гепатотоксичністю і нирковою токсичністю при передозуванні або в результаті тривалого лікування.

Розроблено кислотно-основні індикатори на основі N-арилсульфоніл-1,4хінонімінів [11, 18–23].

Досліджено вулканізацію і модифікацію каучуку [11] естерами *пара*бензохінонмонооксиму [24], моно- і біс-естерами *пара*-бензохінондіоксиму [24, 25], солями *пара*-бензохінонмоно- і діоксимів [26–29, 34] і їх моноестерами [33], *пара*хинон(моно)діоксимуретанами [30, 31, 37], аддуктами N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з піридинами [32], ацилгідразонами *пара*-хінонмонооксимів і *пара*хінонімінів [36] та іншими похідними *пара*-бензохінондіоксиму [35, 38, 39].

Досліджено пестицидні властивості похідних хінонмоно- і діоксимів [9], хлор і бромзаміщених N-арилсульфоніл-*пара*-хінонмоно- і діімінів, для деяких з них виявлена значна фунгіцидна, інсектоакарицидна і нематоцидна активність [11].

Аддукти N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів з піридинами є інгібіторами корозії і виявляють високі захисні властивості при кислотній корозії сталі 3 і цинку [40], аддукти діалкілфосфітів володіють високими протизносними і протизадирними властивостями. На їх основі розроблені високоефективні середньо і високотемпературні мастила [11, 41–50] та захисні технологічні середовища для лезової обробки в'язких і високоміцних сталей і сплавів, що забезпечують стабільне стружкодроблення і підвищення зносостійкості різального інструменту [11, 51–55].

1.3. Реакційна здатність N-заміщених *пара*-хінонімінів

Для хінонімінів є характерним широкий спектр хімічних реакцій, багато з яких пов'язані з переходом хіноїдної структури в бензоїдну:



Рушійною силою такого процесу є окисно-відновний потенціал (ОВП): чим вище ОВП, тим більше реакційна здатність хінонімінів.

Для систематизації реакцій приєднання до хінонімінів загальноприйнятою стала класифікація Бурмістрова К.С. з використанням двох цифрових індексів [56]. Перша цифра вказує на атом, що приєднує протон (або інший електрофіл), друга – на атом, що приєднує аніон кислоти (або інший нуклеофіл). Цифри відповідають нумерації атомів в наведеному нижче хінонімінному фрагменті:



У разі хінондіімінів з різними замісниками нумерація починається від атому Нітрогену, при якому знаходиться старший радикал (за Бейльштейном). Наприклад, реакція 1,4-приєднання:



або 6,3-приєднання:

$$R \xrightarrow{N=}_{3} \stackrel{6}{\longrightarrow} HNu \xrightarrow{R-NH}_{Nu} OH$$
,

Для N-заміщених *пара*-хінонмоноімінів характерні реакції: 1,4, 6,3-, 6,1-, 1,6-, 1,2-, 6,5-приєднання, а також 1,2- і 6,5-приєднання-елімінування; 3,4- або 4,3-приєднання за зв'язком C=C хіноїдного ядра, окремий випадок – циклоприєднання; з розривом зв'язку N–R – індофенольна і індоанілінова реакція C.I.Бурмістрова.

Реакції 1,4-, 6,3-, 1,6- і 6,1-приєднання супроводжуються ароматизацією хіноїдного ядра:



Реакції 1,6- і 6,1-приєднання носять також назву реакцій термінального приєднання.

Реакції 1,2- і 6,5-приєднання призводять до хінолідних структур:



У ряді випадків хінолідні сполуки, що утворюються, елімінують в разі реакції 1,2-приєднання молекулу RNH₂ та в разі 6,5-приєднання – молекулу H₂O; такі реакції будуть називатися реакціями 1,2- або 6,5-приєднання-елімінування. В обох випадках зберігається хінонімінне ядро.

Реакції 3,4- або 4,3-приєднання перебігають за подвійним зв'язком C=C хіноїдного ядра. До цих реакцій відносяться реакції галогенування і реакції циклоприєднання, в результаті яких утворюються сполуки циклогексенової структури:



Слід зазначити, що, на відміну від галогенування, циклоприєднання може відбуватися одночасно за обидвами подвійними зв'язками С=С хіноїдного ядра.

Останнім часом виявлено новий напрямок перебігу реакцій нуклеофільного приєднання аренальазинів 1,4-бензохінону, що мають подвійний зв'язок C=N, супряжений з хінонімінним фрагментом. За цією схемою 8,1-термінального приєднання реагують галогеноводні [57], вторинні аліфатичні аміни [58], ароматичні первинні аміни [59] і аліфатичні первинні аміни [60].



В N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінах найбільш активними по відношенню до нуклеофілів є *орто*-положення до групи C=O. Атоми Карбону 2 і 6 хіноїдного ядра (не плутати нумерацію атомів Карбону хіноїдного ядра з нумерацією хінонімінного фрагменту, що використовується для визначення типу реакцій) мають більш високий ефективний позитивний заряд (+δ), що сприяє їх атаці нуклеофілом. Реакції 1,4-приєднання є найбільш поширеними реакціями 1,4бензохінонмоноімінів.

Реакції 1,4-приєднання до *n*-хінонімінів детально вивчені, їм присвячений ряд оглядів [61–64] та велика кількість дисертацій, в тому числі роботи [65–79].

Дуже часто цю реакцію використовують для введення замісників в хіноїдне ядро. В результаті послідовних процесів: 1,4-приєднання–окиснення утворюються 2,6-дизаміщені 1,4-бензохінонмоноіміни:



У багатьох випадках, поряд з вищеописаними типами реакцій, спостерігається відновлення N-заміщених *пара*-хінонімінів до відповідних N-заміщених *пара*амінофенолів або N,N'-дизаміщених *n*-фенілендіамінів, причому ймовірність процесу відновлення тим вище, чим більше ОВП хіноніміну. У зв'язку з тим, що ОВП хінондіімінів значно вище ОВП хінонмоноімінів, конкурентні процеси відновлення спостерігаються частіше для хінондіімінів.

Деякі N-заміщені *n*-хіноніміни, з огляду на специфічну природу замісників, можуть піддаватися різним трансформаціям, наприклад циклізоватися в бензімідазол-2-іл карбамати [80, 81]:



X = AlkAlk'NSO₂, 1,1-діоксобензотіазол-3-іламіно та ін.

При реакції N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів з діетаноламіном утворюються циклічні 9-арилсульфонілімідо-4а-окси-1-(2-оксіетил-4-окса-1-аза-1,2,3,4,4а,9-гексагідрофенантрени [80]:



Слід зазначити, що в більшості випадків спостерігається кілька напрямків нуклеофільного приєднання одночасно. Регіоспецифічність реакцій спостерігається значно рідше.

1.3.1. Реакції нуклеофільного приєднання

Розглянемо більш докладно реакції нуклеофільного приєднання до Nзаміщених *пара*-хінонімінів: O, S-, N-, Hlg- і P-нуклеофілів з точки зору їх регіоселективності.

1.3.1.1. Реакції з О-нуклеофілами

Для *пара*-хінонімінів відомі реакції з рядом О-нуклеофілів: водою, спиртами, фенолами, карбоновими кислотами. Найбільш докладно вивчена реакція гідролізу хінонімінів, що є реакцією 1,2-приєднання-елімінування.

Незаміщені і N-алкілзаміщені хінонмоно- і дііміни є нестійкими і легко гідролізуються до хінонів як в кислих, так і в лужних розчинах [83]:

$$R = H, Alk \qquad O \qquad O \qquad H RNH_2,$$

Лімітуючою стадією процесу є взаємодія хіноніміну або його протонованої форми з водою [84–86].

N-Арилхіноніміни більш стійкі до процесу гідролізу, але гідролізуються розведеними мінеральними кислотами до хінонів [87]. Більша стійкість N-арилхінонімінів в порівнянні з незаміщеними і N-алкілзаміщеними хінонімінами, на думку автора роботи [66], пов'язана зі зниженням нуклеофільності атому Нітрогену за рахунок супряження його неподіленої пари і π -системи хіноїдного ядра. N-Ацил-1,4-бензохіноніміни в розведеній сульфатній кислоті або в водно-спиртовому розчині гідролізуються [88]:

$$R \stackrel{N \longrightarrow Acyl}{=} H_2O \longrightarrow R \stackrel{O}{=} H_2O + AcylNH_2$$

Acyl = MeCO, ArCO, ArSO₂ та ін.

Спирти в реакції з хінонами приєднуються атомом Оксигену по хіноїдному ядру [89]. Для хінонімінів такий напрямок реакції зустрічається дуже рідко.

Взаємодія N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів зі спиртами відбувається тільки в присутності каталітичних кількостей ефірату трифтористого бору або концентрованої сульфатної кислоти з утворенням продуктів 1,4-приєднання [63]:

$$ArSO_2N = \underbrace{PSO_2Ar + AlkOH}_{Et_2O \cdot BF_3} ArSO_2NH - \underbrace{PNHSO_2Ar}_{OAlk}$$

Аналогічно зі спиртами реагує N,N'-дибензоїл-1,4-бензохінондіімін [90].

N-Арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни без замісників в хіноїдному ядрі, а також ті, що мають атоми Cl в положеннях 2, 2,6 і 2,3,6 хіноїдного ядра, в реакцію зі спиртами не вступають [91]. N-Ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонімін [92] і N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімін [93] приєднують метанол за схемою 1,2 з утворенням продуктів хінолідної структури. N-Ацетил-2,6-диметил-1,4-бензохінонімін є інертним в тих же умовах [92]:

$$Me \xrightarrow{N-Ac} MeO \xrightarrow{MeO} MHAc}_{Me} ; \xrightarrow{N-Ac}_{Cl} + MeOH \xrightarrow{MeO} Cl} + MeOH \xrightarrow{MeO} Cl}_{O} Cl$$

Органічні кислоти реагують з N,N'-дибензоїл-1,4-бензохінондііміном за схемою 1,4-приєднання з утворенням 1,4-дибензоїламідо-2-ацилоксибензолів; останні легко гідролізуються у водних розчинах лугів з утворенням 1,4дибензоїламідо-2-гідроксибензолу [94]:



R = H, Me, C₂H₅, ClCH₃, CF₃, C₆H₅

1.3.1.2. Реакції з S-нуклеофілами

До реакцій з S-нуклеофілами відносяться реакції з меркаптанами, роданідіоном, тіосечовиною і сульфіновими кислотами. Розглянемо деякі з них.

1.3.1.2.1. Тіїлювання пара-хінонімінів

Меркаптани є S-нуклеофілами і одночасно сильними відновниками, тому при взаємодії з хінонімінами – сильними окисниками, спостерігаються два конкуруючі процеси – відновлення і 1,4-приєднання [63, 95].

Напрямок даної реакції істотно залежить від будови вихідних реагентів та умов реакції [63].

N,N'-Дисульфонілпохідні 1,4-бензохінондіімінів реагують з тіофенолами за схемою 1,4-приєднання з паралельним утворенням N-заміщених *n*-фенілендіамінів та дифенілдисульфіду [95–99]:



R.Adams припустив, що N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін реагує з тіофенолом, утворюючи продукти 1,4- і 6,3-приєднання [100], однак переконливих доказів утворення продукту 6,3-приєднання не було наведено.

N-Феніл-1,4-бензохінонмоноімін реагує з алкіл- і арилтіолами як за схемою 1,4, так і за схемою 6,3-приєднання [101]. Регіоселективність реакції залежить від умов її проведення – протонні розчинники і кислотна активація субстрату сприяє приєднанню

за системою C=C-C=O зв'язків, апротонні полярні розчинники і аніонна активація – за системою C=C-C=N зв'язків:



При взаємодії N-(п-толіл)-1,4-бензохінонмоноіміну з 2,4-динітротіофенолом основним продуктом реакції є 2-(2',4'-динітрофенілтіо)-N-(*n*-толіл)-1,4-бензохінонмоноімін [102], тобто процес здійснюється регіоселективно, переважно за схемою 1,4-приєднання. Автори припустили, що реагуючою часткою, незалежно від кислотного або основного каталізу є 2,4-динітротіофенолят-аніон [102].

Висловлено припущення про механізм реакцій N-арил-1,4-хінонімінів з меркаптанами: в кислому середовищі алкіл- і арилмеркаптани реагують з дипротонованою формою хіноніміну в умовах зарядового контролю, при цьому відбувається 6,3-приєднання. У осно́вному середовищі відбувається взаємодія аніонів алкіл- і арилмеркаптанів з монопротонованою формою хіноніміну з орбітальним контролем з утворенням продуктів 1,4-приєднання [101].

Реакція N-феніл-1,4-нафтохіноніміну з тіолами перебігає регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання [103]:



N-α(β)-Нафтил-1,4-бензохінонмоноіміни в реакції з тіолами утворюють продукти 1,4- та 6,3-приєднання, при взаємодії з 1-тіонафтолом спостерігається незвичайне нуклеофільне заміщення в α-нафтильному фрагменті [103]:



N-Арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни з гетерилмеркаптанами реагують за схемою 1,4-приєднання [104], але 2,6-диметил-N-(4-метилфеніл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін відновлюється до відповідного амінофенолу [104].

N-Ацетил-1,4-бензохінонмоноіміни при взаємодії з тіолами утворюють продукти 1,4- та 6,3-приєднання, крім того спостерігається окисно-відновний процес. Згідно з даними [105,106] на першому етапі реакції можливе приєднання аніону тіолу до імінного або карбонільного атому Карбону хіноїдного ядра. У першому випадку N-ацетил-*n*-бензохінонімін в реакції з глютатіоном (GSH) утворює лабільний *inco*-аддукт і реалізується схема 6,3-приєднання. У другому випадку утворюється продукт 1,4-приєднання [107]:



При наявності замісників у положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра N-ацетил-1,4бензохінонмоноіміну стає можливим 1,2-приєднання. Так, N-ацетил-3,5-диметил-1,4бензохінонмоноімін в реакції з етантіолом утворює продукт хінолідної структури [92].



Це один з небагатьох випадків наявності і прояву активованого стерично напруженого C=N зв'язку до наших досліджень.

При взаємодії N-арил(метил, трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з тіофенолом в апротонних розчинниках у присутності ТЕА переважно утворюються продукти 1,4-приєднання, крім того виявлені (до 10%) відповідні продукти відновлення хінонімінів, а також дифенілдисульфід, що свідчить про паралельний перебіг окисновідновного процесу [77, 108, 109]. Тільки в разі N-фенілсульфоніл-1,4-бензо-хінонмоноіміну вдалося виділити також продукт 6,3-приєднання [108,109]:



N-Арил(метил, трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни з гетерилтіолами реагують регіоспецифічно – у всіх випадках спостерігається лише процес 1,4-приєднання [108,109]:



 R^{1} , R^{2} , $R^{3} = H$, Me; X = Ar, Me, CF₃; Y = O (бензоксазол), S (бензтіазол)

Таким чином об'єм і електроноакцепторність замісника біля сульфогрупи хіноніміну не впливає на регіоспецифічність реакції з тіолами.

Реакція N-трифторметилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну з тетраметиламоній трифторметилсульфідом також перебігає за схемою1,4-приєднання [77]:

$$O = \bigvee_{N} SO_2CF_3 \qquad Me_4N^+SCF_3^- \qquad CF_3SO_2 - \bigvee_{N} OH$$

N-Хлор-1,4-бензохінонімін в реакції з арилтіолами з невисокими виходами утворює N-арилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни [110–112]:

$$Cl-N = O + ArSH \longrightarrow ArS-N = O + HCl$$

Дана реакція використовувалася для колориметричного визначення тіолів в розчинах [113–116], утворення N-арилсульфеніл-1,4-бензохінонімінів було підтверджено в роботі [116], можливість утворення інших продуктів (з входженням тіолу в хіноїдне ядро) не розглядалася.

В реакції N-хлор-1,4-бензохінонімінів з арилтіолами при співвідношенні реагентів 1:1 поряд з N-арилсульфеніл-1,4-бензохінонімінами в невеликих кількостях виділені N-арилсульфеніл-2-арилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни [75, 117]:



При взаємодії N-хлор-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміну з арилтіолами при співвідношенні реагентів 1:5 в реакційній суміші додатково виявлені N-хлор-3,5диметил-2,6-діарилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни і N-арилсульфеніл-3,5-диметил-2,6-діарилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни [117].



Утворення N-хлор-3,5-диметил-2-арилсульфеніл-1,4-бензохінонімінів і Nхлор-3,5-диметил-2,6-діарилсульфеніл-1,4-бензохінонімінів можливе в результаті перебігу реакції за радикальним механізмом.

В реакції N,N'-дифеніл-1,4-бензохінондііміну з 1,3-бензтіазол-2-тіолом були отримані N,N'-дифеніл-2-(1,3-бензтіазол-2-тіо)-1,4-бензохінондііміни і ди(1,3-бензтіазоло-2)дисульфід [118, 119]. Доведено, що N,N'-дифеніл-1,4-хінондіімін з тіофенолом в хлорбензені реагує за радикальним механізмом з утворенням на першій стадії частинки **A**:



а кінцевими продуктами є N,N'-дифеніл-2-фенілсульфеніл-1,4-бензохінондіімін і дифенілдисульфід [120].

N-Хлор-3,5-диметил-2-арилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни і N-хлор-3,5-диметил-2,6-діарилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни утворюються тільки в разі реакції арилтіолів з N-хлор-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміном. Наявність замісників у положеннях 3 і 5 створює стеричні перешкоди процесу нуклеофільного заміщення хлору на ArS, в результаті чого збільшується ймовірність другого конкуруючого процесу – радикального заміщення атомів Гідрогену в положеннях 2 і 6 на групи ArS.

В результаті реакції незаміщеного N-хлор-1,4-бензохіноніміну з арилтіолами при співвідношенні реагентів 1:1 переважно утворюються N-арилсульфеніл-1,4бензохіноніміни з незначною кількістю відповідних 2-арилсульфеніл- і 2,6діарилсульфенілпохідних. При співвідношенні реагуючих речовин 1:5 в реакційній суміші також присутні 2,5-діарилсульфеніл- і 2,3,6-триарилсульфенілпохідні [117]:



Ксантогенат калію і гетерилтіоли в реакції з N-хлор-1,4-бензохінонімінами утворюють тільки відповідні N-сульфеніл-1,4-бензохіноніміни [117]:



1.3.1.2.2. Роданування пара-хінонімінів

Роданід-аніон SCN⁻ є амбідентним іоном, так як містить два нуклеофільних центри і є м'яким нуклеофілом. Тому реакція N-заміщених-1,4-хінонімінів з роданідом калію в середовищі етанової кислоти, в залежності від замісників біля атому Нітрогену, може перебігати за двома напрямками – приєднання роданід-іону атомом Сульфуру або атомом Нітрогену [121–123].

Роданування N-(4-метилфеніл)-1,4-бензохінонмоноіміну призводить до утворення 5-(4-метилфеніл)амінобенз[1,3]оксазол-2-тіону. Процес перебігає через стадію приєднання роданід-іону атомом Нітрогену за схемою 1,4-приєднання з подальшою циклізацією продукту, що утворюється [124]:



У роботах [76, 121] показано, що роданування N-ацетил-, N-арил-, N-арилсульфоніл- і N-[(N-арилсульфоніл)бензімідоїл]-1,4-бензохінонмоноімінів – сполук, що володіють більш високим ОВП, ніж N-арил-1,4-бензохінонмоноіміни [125–128], а отже, є більш сильними електрофілами, призводить до N-заміщених 5-аміно-1,3бензоксатіол-2-онів. У цих випадках роданід-аніон приєднується до хінонімінів також за схемою 1,4-приєднання, але не атомом Нітрогену, а атомом Сульфуру з утворенням проміжних тіоціанатів, які циклізуються в 2-імінобензоксатіони, гідроліз яких призводить до 5-аміно-1,3-бензоксатіол-2-онів [76, 121]. Імінобензоксатіол вдалося виділити лише для незаміщеного в ядрі N-трифторметилсульфоніл-1,4бензохінонмоноіміну. Примусовий гідроліз імінобензоксатіолів В полярних розчинниках призводить до утворення кінцевого продукту [123]:

$$R-N= \underbrace{ = O \underbrace{KSCN}_{AcOH}}_{COH} \begin{bmatrix} R-NH - \underbrace{O - H}_{S-C \equiv N} \end{bmatrix} \xrightarrow{O} \begin{bmatrix} R-NH - \underbrace{O}_{S} & H \end{bmatrix} \underbrace{H_2O}_{-NH_3} R-NH - \underbrace{O}_{S} & H \end{bmatrix}$$

В результаті реакції N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів з роданідом калію в етановій кислоті утворюються 5-ацетиламіно-1,3-бензоксатіол-2-они [126, 127]. У разі 2-метилпохідного хіноніміну в продуктах реакції присутні також 5-ацетиламіно-1,3-бензоксазол-7-метил-2-тіон і N-ацетил-6-ацетилокси-2-метил-4-амінофенол:



При родануванні N-[арилсульфоніліміно(метил)метил]- [126, 127], N-ароїл- і N-арилсульфоніл- [76, 121], N-алкіл(трифторметил)сульфоніл- [123] і N-арил-(фенокси, бензиліден)ацетил- [78, 129, 130] 2,6-дизаміщених 1,4-бензохінонмоноімінів відбувається їх відновлення до відповідних амінофенолів, що свідчить про регіоспецифічність роданування хінонімінів тільки в положення 2 або 6 хіноїдного ядра. Напрямок приєднання роданід-аніону (атомом N або атомом S) залежить від енергії НВМО вихідного хіноніміну. Для N-(4-метилфеніл)-1,4-бензохіноніміну, що володіє більш високим значенням НВМО, приєднання іону SCN^{Θ} відбувається атомом Нітрогену [124], а для N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів, що мають більш низьке значення НВМО – атомом Сульфуру [121]. Енергія НВМО N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів займає проміжне значення і для них спостерігається утворення продуктів приєднання, як атомом Нітрогену, так і атомом Сульфуру [126, 127].

Досліджено роданування N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів з однотипними замісниками біля атому Нітрогену: феноксіацетил-, арилацетил-, бензиліденацетил, що володіють різними енергіями НВМО. Згідно з даними квантово-хімічних розрахунків найменшим значенням енергії НВМО володіють N-феноксіацетил-1,4-бензохінонмоноіміни, а найбільшим – N-бензиліденацетил-1,4-бензохінонмоноіміни, тобто в разі N-феноксіацетил-1,4-бензохінонмоноімінів атака роданід-іоном повинна здійснюватися атомом Сульфуру, а для N-бензиліденацетил-1,4-бензохінонмоноімінів – атомом Нітрогену.

Дійсно, N-феноксіацетил-1,4-бензохінонмоноіміни приєднують роданід-іон тільки атомом Сульфуру з утворенням 1,3-бензоксатіол-2-онів. Однак в разі N-бензиліденацетил- і N-фенілацетил- отримані суміші продуктів 1,3-бензоксатіол-2-онів та 1,3-бензоксазол-2-тіонів з переважанням перших [78, 129, 130].



N-Карбамоїл-1,4-бензохінонмоноіміни реагують з роданідом калію в етановій кислоті і з тіосечовиною з утворенням відповідних 1,3-бензоксатіол-2-онів [131]:



Раніше похідні 1,3-бензоксатіол-2-онів були отримані в результаті реакції похідних 1,4-бензохінону з тіосечовиною в етановій кислоті в присутності сильної кислоти [132, 133]. Проведення даної реакції в етанолі призводило до утворення похідних 2-амінобензотіазолу [133, 134].

При родануванні N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів отримані 5-(ариламінокарбоніл)аміно-1,3-бензоксатіол-2-они і 2-іміно-5-(ариламінокарбоніл)аміно-1,3-бензоксазоли [135]:



Результати приєднання роданід-аніону до N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів, що отримані [135], знаходяться у відповідності з висунутим раніше припущенням, згідно з яким приєднання роданід-аніону атомом Сульфуру відбувається при орбітальному контролі реакції і є характерним для N-заміщених 1,4-бензохінонімінів з низьким значенням енергії НВМО [121].

Роданування N-арилсульфоніл-N'-ароїл-1,4-бензохінондіімінів відбувається регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання. Роданід-аніон приєднується атомом Сульфуру в *мета*-положення до більш електроноакцепторної ароїльной групи. 4-Ароїламідо-2-тіоціанатарилсульфоніламідобензоли, що утворюються, циклизуються до нестійких 1-(Nарилсульфоніл)-5-ароїламідо-2-імінобензотіазолів, які легко перетворюються в солі арилсульфокислот 5-ароїламідо-2-амінобензотіазолів. Елімінування арилсульфокислот від останніх приводить до утворення 5-ароїламідо-2-амінобензотіазолів [136, 137].



51

1.3.1.2.3. Взаємодія з сульфіновими кислотами

Незважаючи на те, що арилсульфінові кислоти є сильними відновниками і повинні відновлювати хіноніміни, які є відносно сильними окисниками, в основному відбувається нуклеофільне приєднання, а не окисно-відновний процес.

Вперше реакція арилсульфінових кислот з хінонімінами вивчена на прикладі N,N'-діалкіл-1,4-бензохінондіімінів [138]. Було показано, що приєднання арилсульфонільного залишку відбувається як в хіноїдне ядро (1,4-приєднання), так і за атомом Нітрогену (1,6-приєднання).



N-Фенілсульфоніл-*пара*-хінонмоноімін приєднує сульфінову кислоту за схемою 1,4-приєднання [139]. Утворений амінофенол після окиснення приєднує другу молекулу сульфінової кислоти у вільне *орто*-положення до карбонільної групи [139]:



N-мезил- і N-трифторметилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни з сульфіновими кислотами реагують регіоспецифічно – за схемою 1,4-приєднання [140]:



Аналогічно перебігає реакція арилсульфінових кислот з N,N'-діарил(алкіл)сульфоніл-1,4-бензо(нафто)хінондіімінами [97, 142–144].

У разі зайнятих активних положень в N,N'-дизаміщених-1,4-бензо(нафто)хінондіімінах відбувається 1,6-приєднання арилсульфінових кислот [141]:



N-Фенілсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімін приєднує тільки одну молекулу ArSO₂H за схемою 1,4-приєднання:



N-Арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноіміни з замісниками (Cl, PhSO₂) у другому положенні приєднують арилсульфінові кислоти за схемою 6,1-приєднання, нуклеофільного заміщення не спостерігалося [141]:



Для 2,6-діалкілзаміщених хінонімінів, в залежності від виду замісника (Ме, і-Pr, t-Bu) можливий перебіг реакцій 6,1-, 1,6- та 6,3-приєднання [145]:



Основним напрямком є 1,6-приєднання.

Пізніше встановлено, що 2,6-діїзопропілпохідні хінонімінів в реакції з ArSO₂H утворюють суміш продуктів 1,6- і 6,1-приєднання в співвідношенні 50:50, а 2,6-диметилпохідні – суміш продуктів 1,6-, 6,1- і 6,3-приєднання в співвідношенні 42:25:33 [146]:



Взаємодією N-арилсульфоніл-2-хлор-1,4-нафтохіноніміну з одним молем арилсульфінової кислоти і наступним окисненням отримані 2,N-біс-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноіміни, що приєднують ще одну молекулу арилсульфінової кислоти за схемою 6,1-приєднання [56]:



Стадії нуклеофільного заміщення [147] може й не бути, як, наприклад, для N-4-толілсульфоніл-3,5-диметил-2,6-дихлор-1,4-бензохінонмоноіміну [148]:



N-Арил(феніл, *n*-толіл, о-нітрофеніл)-1,4-бензохіноніміни послідовно приеднують три молекули арилсульфінової кислоти, причому на третій стадії відбувається 6,1-приєднання [149]:



Для 2,6-діалкілзаміщених N-арил-1,4-бензохінонімінів в залежності від об'єму алкільного замісника можливо 6,1-приєднання (Alk=t-Bu, i-Pr) і/або 1,6-приєднання (Alk=i-Pr). Зміна напрямку реакції пояснено зменшенням об'єму алкільного радикалу [149]:



Арилсульфінові кислоти реагують з N-арил-5-гідрокси-1,4-нафтохінон-4іміном тільки за схемою 1,4-приєднання [150]. Первинний продукт приєднання після окиснення, на відміну від N-арилсульфоніл-2-арилсульфоніл-1,4-нафтохінон-4імінів, приєднує арилсульфінову кислоту не за атомом Нітрогену, а в ароматичне кільце нафтохіноніміну [150]:



В цілому реакції N-ацил п-хінонімінів з сульфіновими кислотами в залежності від будови хіноніміну відбуваються за 4 напрямками нуклеофільного (1,4, 6,3-, 1,6- і 6,1-) приєднання та нуклеофільного заміщення [56]:

 при наявності в молекулі хіноніміну вільних положень в *орто*-положенні до Оксигену переважними є реакції 1,4-приєднання;

 при наявності в *орто*-положеннях до Оксигену атомів галогену переважними є реакції нуклеофільного заміщення;

 при наявності в обох *орто*-положеннях до Оксигену алкільних и алкоксильних груп домінуючими процесами є реакції 1,6- и 6,1-приєднання. Причому успішному перебігу цих реакцій спріяє підвищення окисно-відновного потенціалу хіноніміну;

– співвідношення між продуктами 1,6- і 6,1-приєднання, при інших рівних умовах, визначається доступністю відповідних реакційних центрів.

N-Арилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни, для яких при взаємодії з різними нуклеофілами [110] найбільш характерним є розпад молекули за зв'язком N–S, тільки у випадку N-2,4-динітрофенілсульфеніл-1,4-бензохіноніміну утворюються продукти 1,4- і 6,3-приєднання арилсульфінової кислоти [151]:



Для решти арилсульфенілхінонімінів спостерігається розрив зв'язку N–S [151]. Взаємодія N-арилсульфеніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів з арилсульфіновими кислотами відбувається за схемою 6,1. Надлишок арилсульфінової кислоти призводить до елімінування арилсульфенільного залишку і утворення 2,3,5,6-тетрахлор-4-арилсульфоніламідофенолів [152]:



55

Реакція N-(4-метилфеніл)сульфініл-2,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів з арилсульфіновими кислотами перебігає за схемами 1,4- і 6,3-приєднання з одночасним розривом зв'язку S–N [153]:



При взаємодії аренальазинів п-хінонів з арилсульфіновими кислотами утворюються неідентифіковані суміші. Однак з метансульфіновою кислотою вдалося виділити продукт 1,8-приєднання [154]:



N-Арилсульфоніл-, N-ацил-, N-[N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-2,3,5,6тетрахлор-1,4-бензохінонмоноіміни реагують з арилсульфіновими кислотами регіоспецифічно, виключно за схемою 6,1-приєднання [72, 155]:



X - ArSO₂, ArCO, MeCO, ArSO₂N=C(Ph, Me)

Для N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінів відбувається нуклеофільне заміщення атому Хлору в положенні 2 хіноїдного ядра з подальшим приєднанням другої молекули арилсульфінової кислоти за схемою 6,1-приєднання [155]:



N-Ароїл-, N-[N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни з вільними *орто*-положеннями до карбонільної групи реагують регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання [72]:



X – ArCO, ArSO₂N=C(Ph, Me)

Для N-(N-арилсульфонілфенілімідоїл)-1,4-бензохінонмоноімінів без замісників в *орто*-положеннях до карбонільного атому Карбону, а також в разі 2,5-діалкіл-, 3,5- і 2,3-диметилпохідних, переважною є реакція з арилсульфіновими кислотами за схемою 1,4-приєднання, хоча виявляються і продукти 6,1-, 1,6- і 6,3-приєднання [156]:



При відсутності вакантних *орто*-положень до карбонільного атому Карбону хінонімінного ядра реалізуються схеми 1,6- і 6,3-приєднання зі значним переважанням першої [156].

У випадку N-ацетил- і N-(N-арилсульфонілметилімідоїл)-1,4-бензохінонмоноімінів реакція з арилсульфіновими кислотами, при наявності вільних положень 2 і/або 6 хіноїдного ядра, перебігає в основному за схемою 1,4-приєднання, хоча спостерігається і 6,3-приєднання [157, 158].

N-(N-Арилсульфонілметилімідоїл)-2,6-диметил-1,4-бензохіноніміни приєднують арилсульфінові кислоти регіоспецифічно за схемою 1,6-приєднання [158]. N-Ацетилпохідні – за схемами 1,6- і 6,3-приєднання з істотним переважанням першого процесу. Тоді як для N-ароїлпохідних спостерігаються 1,6-, 6,3-, і 6,1-приєднання зі значним переважанням 1,6-приєднання [158].



2,3-, 2,5-Діалкілпохідні N-арил(фенокси, бензиліден)ацетил-1,4-бензохінонімінів реагують з 4-толілсульфінатом натрію в етановій кислоті тільки за схемою 1,4-приєднання [78, 159,160].



 R^1 , R^2 , $R^3 = H$, Me, i-Pr; $X = PhCH_2$, 4-MeC₆H₄CH₂, PhOCH₂, PhCH=CH

N-Ариламінокарбоніл-1,4-бензохіноніміни, що мають хоча б одне вільне *орто*-положення до карбонільного атому Карбону регіоспецифічно приєднують арилсульфінові кислоти за схемою 1,4-приєднання [161–163]:

$$\begin{array}{c} O \\ ArNH \\ R^{1}, R^{2}, R^{3} = H, Me, i-Pr \end{array} \xrightarrow{R^{2}} R^{1} \\ R^{3} \end{array} \xrightarrow{R^{1} O + Ar'SO_{2}Na} \xrightarrow{AcOH} O \\ R^{3} \\ R^{1}, R^{2}, R^{3} = H, Me, i-Pr \\ R^{3} \\ R^{3} \\ SO_{2}Ar \\ SO_$$

Такий напрямок реакції обумовлений зниженням акцепторних властивостей групи ArNHCO в порівнянні з групою ArCO в результаті зменшення донорно-акцепторної взаємодії між НЕП хіноїдного атому Нітрогену і π -розпушуючим зв'язком C=O (n_{sp}2N' $\rightarrow \pi^*$ C=O) і появою донорно-акцепторної взаємодії між НЕП атому Нітрогену групи ArNHCO і π -розпушуючим зв'язком C=O (n_pN² $\rightarrow \pi^*$ C=O).

Але якщо положення 2 і 6 в хіноїдному ядрі зайняті, як в 2,6-диметилпохідних, реакція перебігає регіоселективно з переважанням продуктів термінального 1,6- і 6,1-приєднання за іон-радикальним механізмом:



N-Карбамоїл-1,4-бензохінонімін з *пара*-толілсульфіновою кислотою утворює суміш продуктів 1,4- і 6,3-приєднання в співвідношенні 65:35 [164]:



2-Метил- и 2,5-диметил-N-карбамоїл-1,4-бензохіноніміни с *n*-толілсульфіновою кислотою утворюють тільки продукти 1,4-приєднання [164]:



При взаємодії N-карбамоїл-3-метил-1,4-бензохіноніміну з *n*-толілсульфіновою кислотою також реалізується схема 1,4-приєднання; утворення ізомерних продуктів з співвідношенням 77:23 свідчить про більшу активність по відношенню до сульфінатаніону положення 6 хіноїдного ядра, через відсутність стеричного фактору– метильної групи в *орто*-положенні по відношенню до імінного атому Карбону [164]:



Якщо ж положення 2 і 6 зайняті утворюється суміш продуктів 6,3- і 1,6-приєднання в співвідношенні 61:39 [164]:



Для 3,5-диметилпохідного N-карбамоїл-1,4-бензохіноніміну характерними є 1,4- і 6,1-приєднання в співвідношенні 86:14 [164]:



Квантово-хімічними розрахунками було показано, що для 3,5-диметил-Nкарбамоїл-1,4-бензохіноніміну утворення аніон-радикальної частки є більш вигідним, ніж для 3,5-диметил-N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохіноніміну, тоді як для 2,6-диметилзаміщених цих же хінонімінів спостерігається зворотна тенденція [164]. Знайдені закономірності узгоджуються з експериментальними результатами: для 3,5-диметил-N-карбамоїлпохідного отримано продукт 6,1-приєднання, що утворюється за аніон-радикальним механізмом, тоді як для 3,5-диметил-Nфеніламінокарбонілпохідного – тільки продукти 1,4-приєднання за нуклеофільним механізмом [161]; в разі 2,6-диметил-N-карбамоїлпохідного вміст продукту 1,6приєднання значно менше сумарного вмісту продуктів 1,6- і 6,1-приєднання сульфінової кислоти до 2,6-диметил-N-феніламінокарбонілпохідного [161].

Для утворення аніон-радикалу з 2,6-диметил-N-карбамоїл-1,4-бензохіноніміну необхідні менші витрати енергії, ніж для 3,5-диметилпохідного, що також узгоджується з експериментальними даними: вміст продукту 1,6-приєднання *п*-толуолсульфінової кислоти до 2,6-диметилпохідного становить 39%, тоді як вміст продукту 6,1-приєднання до 3,5-диметилпохідного – всього 14% [164].

N-Арилсульфоніл-3-арилсульфоніламідо-1,4-бензохіноніміни взаємодіють з арилсульфіновими кислотами регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання, а N-арилсульфоніл-2-арилсульфоніламідо-1,4-бензохіноніміни – регіоселективно з утворенням продуктів 1,4- і 6,3-приєднання з переважанням останнього, крім того спостерігається утворення продукту відновлення [165].

Слід зазначити, що для N-арилсульфоніл-2(3)-арилсульфоніламідо-1,4бензохінонімінів характерна наявність *орто-пара*-хіноїдної таутомерії [166, 18]. У реакціях нуклеофільного приєднання в більшості випадків N-арилсульфоніл-1,4бензохінонмоноіміни орієнтують нуклеофіл (зокрема, арилсульфінат-аніон) в поло-



ження 2 і 6 хіноїдного ядра, а *орто*-хіноніміни – в положення 4 і 5 [56]. В Nарилсульфоніл-3-арилсульфоніламідо-1,4-бензохінонімінах *орто*- і *пара*-хіноїдні форми мають узгоджену орієнтацію:



В *пара*-хіноїдній формі положення 2 екрановано групою ArSO₂NH, а в *орто*хіноїдній формі положення 4 зайнято групою OH, внаслідок чого арилсульфінатаніон атакує єдине активне положення 6 *пара*-хіноїдної форми – реалізується регіоспецифічне 1,4-приєднання.

В N-арилсульфоніл-2-арилсульфоніламідо-1,4-бензохінонімінах *пара*- і *орто*хіноїдні форми мають неузгоджену орієнтацію:



В *пара*-хіноїдній формі активним положенням є положення 6 хіноїдного ядра (положення 2 зайнято групою ArSO₂NH), а в *орто*-хіноїдній формі – положення 5 хіноїдного ядра (положення 4 зайнято групою ArSO₂NH). В цьому випадку реалізується як 1,4, так і 6,3-приєднання з переважанням останнього за рахунок більш сильного орієнтуючого ефекту групи ArSO₂NH в *пара*-хіногенному положенні. Відсутність можливих продуктів аніон-радикального приєднання арилсульфінових кислот до N-арилсульфоніл-2(3)-арилсульфоніламідо-1,4бензохінонімінів (схеми 1,6- и 6,1-приєднання), ймовірно, обумовлено більш низькими ОВП цих хінонімінів за рахунок наявності електронодонорного замісника (група ArSO₂NH).

Реакції N-арил-1,4-бензохінонмоноімінів взаємодії 3 нуклеофільними реагентами, ймовірно, включають в собі стадію переносу електрону [167, 168]. При цьому регіоселективність реакції визначається розподілом електронної густини в проміжних частинках (катіон-радикал, радикал, аніон-радикал). Напрямок електрофільності нуклеофілу залежить як від N-арил-1,4приєднання бензохіноніміну (величин ОВП), так і від нуклеофільності реагентів (їх жорсткості). Приєднання жорстких нуклеофілів (Cl⁻, Br⁻) в протонному середовищі відбувається в орто-положення до імінного атому Карбону за схемою 6,3-приєднання [125, 168, 171]. Збільшення електрофільності хіноніміну шляхом введення електроноакцепторних замісників в арильний фрагмент призводить до зміни напрямку приєднання жорстких нуклеофілів з 6,3- на 1,4-приєднання [125], приєднання м'яких нуклеофілів (ArNH₂, ArS-, ArSO₂-, AlkSO₂-) може відбуватися як в протонному, так і в апротонному середовищі. Згідно [149] в середовищі етанової кислоти при наявності вільного орто-положення до карбонільного атому Карбону приєднання арилсульфінових кислот до N-феніл- і N-4-толіл-1,4-бензохінонімінів призводить до єдиного продукту 1,4-приєднання. З метою виявлення інших ймовірних напрямків перебігу реакцій детально досліджено взаємодію арилсульфінат-аніонів з N-арил1,4-бензохінонмоноімінами, що містять в арильному фрагменті акцепторні замісники [76, 170].

Введення в арильний фрагмент двох нітрогруп призводить до утворення продуктів як 1,4-, так і 6,3-приєднання зі значним переважанням продукту 1,4-приєднання [170]:



N-2,4-Динітрофеніл-2-*п*-метоксифенілсульфоніл-1,4-бензохінонімін з *п*-метоксифенілсульфіновою кислотою реагує регіоселективно з утворенням продуктів 6,3- і 1,6-приєднання [170]:



Утворення продуктів 1,4-приєднання обумовлено нуклеофільним приєднанням в умовах орбітального контролю реакції, так як перебігу реакції за механізмом одноелектронного переносу перешкоджають високі значення енергії НВМО, що також узгоджується з механізмом нуклеофільного приєднання в умовах орбітального контролю. Утворення останнього, найімовірніше, відбувається в результаті іон-радикального механізму [160], так як введення електроноакцепторної групи ArSO₂ в хіноїдне ядро призводить до збільшення ОВП хіноніміну [56] і зниження його енергії НВМО.

У порівнянні з *n*-бензохінонмоноімінами *n*-бензохінондііміни володіють істотно більшими значеннями ОВП, проте в роботах Р.Адамса продуктів відновлення вихідних хінондіімінів і продуктів приєднання арилсульфінат-аніону за атомом Нітрогену, тобто за схемою 1,6-приєднання, виявлено не було.

У зв'язку з цим повторно досліджені реакції арилсульфінових кислот з деякими класами N-заміщених *пара*-хінондіімінів.

Згідно з отриманими даними, N,N'-димезил- і N,N'-діарилсульфоніл-1,4бензохінондііміни взаємодіють з арилсульфіновими кислотами регіоселективно з утворенням продуктів 1,4- і переважно 1,6-приєднання. Спостерігається також окисно-відновний процес [171]:



Збільшення електронодонорних властивостей замісника в *пара*-положенні арилсульфінат-аніону сприяє збільшенню виходу продукту аніон-радикального 1,6-приєднання [171].

У той же час N,N'-ди(N-арилсульфонілфенілімідоїл)похідні, незважаючи на збільшення ОВП, взаємодіють з арилсульфіновими кислотами регіоспецифічно з утворенням продуктів 1,4-приєднання [171]:



При взаємодії несиметричного N-тозил-N'-4-метилбензоїл-1,4-бензохінондііміну з *n*-метоксифенілсульфіновою кислотою отримані всі можливі ізомерні продукти як нуклеофільного, так і аніон-радикального приєднання, а також відновлена форма хінондііміну [171] з переважним утворенням продукту 1,4-приєднання (в *мета*-положення до більш електронегативної ароїламідогрупи):



N,N'-Діароїл-1,4-бензохінондііміни, що володіють найбільшими значеннями ОВП серед розглянутих *пара*-хінондіімінів [56], при кімнатній температурі

приєднують арилсульфінову кислоту, а при кип'ятінні – ацетат-аніон за схемою 1,4приєднання. У всіх випадках в реакційній суміші виявляється продукт відновлення хінондііміну [171]:



Очікуваного продукту аніон-радикального приєднання за схемою 1,6 не виявлено. Подібна реакційна здатність може бути пояснена тим, що зі збільшенням ОВП більш вигідним стає процес відновлення хінондііміну, ніж 1,6-приєднання.

1.3.1.3. Реакції з N-нуклеофілами

До реакцій з N-нуклеофілами відносяться реакції з первинними, вторинними аліфатичними та ароматичними амінами, піридинами, похідними гідразину, азидною кислотою. Розглянемо деякі з них.

1.3.1.3.1. Амінування пара-хінонімінів

Найбільш різноманітно взаємодіють *пара*-хіноніміни з амінами: утворюються продукти 1,4-, 1,6-, 6,3- і 6,1-приєднання і 1,2-приєднання-відщеплення.

Вперше реакція N-заміщених *пара*-хінонімінів з амінами вивчена на прикладі N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів.

Первинні аліфатичні аміни з N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінами вступають в реакцію 1,2-приєднання з подальшим відщепленням арилсульфоніламіду, а в разі ароматичних амінів поряд з 1,2-приєднанням-елімінуванням спостерігається процес 1,4-приєднання [172]:



N,N'-Дифенілсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондіімін з ароматичними амінами реагує виключно за схемою 1,6-приєднання [173]. N,N'-Діарилсульфоніл-1,4-нафтохінондііміни взаємодіють з ароматичними амінами в етановій кислоті переважно за схемою 1,4-приєднання [174]:



У разі *орто*-толуїдину є можливим перебіг процесу і за схемою 1,2приєднання-елімінування [174]:



У хлороформі більш переважним є 1,2-приєднання-елімінування, при цьому утворюються сполуки [174]:



Ароматичні аміни з замісниками в *пара*-положенні до аміногрупи відновлюють N,N'-діароїл- і N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондііміни до відповідних *n*-фенілендіамінів.

N,N'-Ди(метоксикарбоніл)-1,4-бензохінондіімін реагує з аніліном і 1нафтиламіном за схемою 1,4-приєднання:



N,N'-Діацил-1,4-бензохінондііміни реагують з N-метил- і N,N'-діалкіланілінами за схемою 1,4-приєднання *пара*-карбоновим атомом ароматичного кільця [175]:



65

N,N'-Діарил-1,4-бензохінондііміни з первинними ароматичними амінами реагують тільки за схемою 1,4-приєднання:



N-Арил-1,4-бензохінонмоноіміни в реакції з ароматичними амінами внаслідок послідовного 1,4- і 6,3-приєднання утворюють N-арил-2,5-діариламіно-1,4-бензохіноніміни, [176,177]:



В реакції N-(*n*-толіл)-1,4-бензохінонмоноіміну з *n*-толуїдином, поряд з основним продуктом, в кількості до 3% утворюється N,N'-ди(*n*-толіл)-2,5-ди(*n*-толіл)аміно-1,4-бензохінондіімін [56]:



N-Арил-1,4-нафтохінонмоноіміни з первинними ароматичними амінами утворюють тільки продукти 1,4-приєднання, що не окиснюються вихідними хінонімінами [176]:



Реакцію із вторинними аліфатичними амінами каталізують сіллю міді (II) [178].

N-Арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни переамінуються арил(алкіл)амінами [179, 180]:



Реакція прискорюється із збільшенням основності аміну – взаємодія з бутил- і бензиламіном відбувається протягом декількох хвилин, з *м*-нітроаніліном триває понад дві доби [179].

У лужному середовищі ця реакція призводить до утворення індоанілінов [177].

Незаміщені в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни, а також 2,3дизаміщені реагують з первинними амінами за кількома напрямками.

Наприклад, 2,3-диметил-N-тозил-1,4-бензохінонімін в реакції з *п*-толуїдином утворює 25% продукту 1,4-приєднання та подальшого окиснення і 41% продукту 1,2-приєднання-елімінування [181]:



2,6-Діалкілзаміщені N-ацил-1,4-бензохінонмоноіміни реагують з ароматичними амінами за схемою 1,2-приєднання-елімінування [182, 92].



У той же час N-ацетил-3,5-диметил- i 2,3,5,6-тетрахлорзаміщений 1,4бензохіноніміни утворюють стійкі сполуки хінолідної структури [92, 93]:



N-Арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни реагують з арил(алкіл)амінами за схемою 1,4-приєднання [179]. У зв'язку з тим, що продукт приєднання має більш низький ОВП, ніж вихідний хінонімін, він їм окиснюється до N-арилсульфоніл-2-арил(алкіл)аміно-1,4-нафтохіноніміну:



Аналогічно перебігає реакція і для вторинних амінів.

Слід зазначити, що всі перераховані вище реакції хінонімінів з амінами здійснювалися тільки в органічних розчинниках (хлороформ, бензен, етанол). У водних розчинах в лужному середовищі з ароматичними амінами перебігає індоанілінова реакція, аналогічна індофенольній [178].

1-Нафтиламін реагує з N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінами за схемою 6,1-приєднання, приєднуючись до атому Нітрогену хіноніміну *пара*-карбоновим атомом нафталінового ядра [183]:



На відміну від 2,6-дихлорзаміщених N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів [179], що утворюють в реакції з ароматичними амінами відповідні N-арил-1,4-бензохіноніміни [179, 182], 2,3,6-трихлор-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни піддаються процесам нуклеофільного заміщення атомів Хлору: спочатку в положенні 6, при надлишку амінів – в положеннях 2 і 6 [184]. Ароматичні аміни з електроноакцепторними замісниками (NO₂, CN) в *пара*-положенні в реакцію не вступають через низьку основність аміну.



В реакції N-арилсульфоніл-2-арилсульфоніламідо- і N-арилсульфоніл-2-арилсульфоніламідо-6-хлор-1,4-бензохінонімінів з ароматичними амінами в мало полярних розчинниках відбувається одночасне 1,2-приєднання-елімінування і нуклеофільне 6,3-приєднання групи ArNH в *пара*-положення до групи ArSO₂NH з подальшим окисненням до відповідного хіноніміну [185, 186]:



В даному випадку 6,3-приєднання відбувається завдяки можливості існування 2-бензолсульфонамідо-1,4-бензохіноніміну в *орто*-хіноїдній формі, для якої активними в реакціях нуклеофільного приєднання є положення 4 і 5 [185]:



У спиртовому середовищі, завдяки *орто-пара*-хіноїдній таутомерії, спостерігається реакція приєднання-відщеплення в положенні 2 [186]:



Для N-арилсульфоніл-3-арилсульфонамідо-1,4-бензохіноніміну спостерігається 1,2-приєднання-елімінування і приєднання групи ArNH в *пара*-хіногенне положення до групи ArSO₂NH за схемою 1,4-приєднання [165]:



N-Арил(алкіл, трифторметил) сульфоніл-1, 4-бензохінонмоноіміни з алкільними замісниками в обох *орто*-положеннях до карбонільного атому Карбону реагують з 4-аміноантипірином за схемою 1, 2-приєднання-елімінування з утворенням антипірилхінонімінів [77].



Антипірилхіноніміни утворюються також за реакцією 4-аміноантипірину з діалкілпохідними 1,4-бензохінону і з 2,6-діалкіл-N-хлор-1,4-бензохінонмоноімінами [187]:



1,4-Приєднання 2,3-диметиліндолу до N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів можливо тільки за вакантним зв'язком С=С, що пояснюється стеричним фактором: об'ємна молекула 2,3-диметиліндолу не може атакувати зв'язок С=С хіноїдного ядра, якщо остання містить алкільний замісник [188]:



Аналогично за схемою 1,4-приєднання реагирує N-тозил-1,4-нафтохінонмоноімін з 2,3-диметиліндолом [188].

1.3.1.3.2. Взаємодія з похідними гідразину

Похідні гідразину є не тільки N-нуклеофілами, а й сильними відновниками, тому напрямок реакції N-заміщених 1,4-хінонімінів з гідразинами залежить від ОВП хіноніміну і основності гідразину [22, 36, 77, 182, 189]. З підвищенням редокспотенціалу хіноніміну і основності гідразину зростає імовірність перебігу окисновідновного процесу [22]. Наприклад, N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни відновлюються алкіл-, арил- та ароїлгідразинами:



Взаємодія N-заміщених 2,6-діізопропіл-*n*-хінонімінів з арил- і ароїлгідразинами відбувається за C=N зв'язком, тобто за схемою 1,2-приєднання-елімінування [182] з утворенням гідразонів:



Аналогічно перебігає реакція ароїлгідразинів з N-арил(метил, трифторметил) сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінами [189, 192]:

$$RSO_2N = \begin{array}{c} R^2 = R^1 & O \\ = O + ArC-NHNH_2 & -RSO_2NH_2 \end{array} \xrightarrow{O} R^2 = R^1 \\ RSO_2NH_2 & ArC-NHN = \begin{array}{c} R^2 = R^1 \\ RSO_2NH_2 & R^2 = R^2 \\ RSO_2NH_2 & R^2 = R^2 \\ RSO_2NH_2 & R^2 = R^2 \\ RSO_2NH_2 & RSO_2NH_2 & R^2 \\ RSO_2NH_2 & RSO_2NH_2 \\ RSO_2N$$

 R^{1} , R^{2} , R^{3} , $R^{4} = H$, Me, i-Pr, t-Bu; R = Ph, 4-ClC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, Me, CF₃

Для N-арилсульфоніл-2-арилсульфоніламідо-1,4-бензохінон-4-імінів і N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів спостерігається тільки окисно-відновний процес [67, 191, 193]:



 $Ar = 4-CH_3C_6H_4, C_6H_5; R = C_6H_5, 3-ClC_6H_4; X = H, Cl$

У разі N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів, що мають більш низький ОВП, відбувається 1,4-приєднання ароїлгідразинів з подальшим окисненням отриманих амінонафтолів киснем повітря і утворенням N-арилсульфоніл-2-ароїлгідразино-1,4нафтохінонімінів [194]:



При наявності замісників (Cl, ArSO₂) в положенні 2 N-арилсульфоніл-1,4нафтохінонімінів спостерігаються два паралельні процеси – нуклеофільне заміщення і 1,2-приєднання-елімінування [193, 194]:



Зазвичай реакції нуклеофільного заміщення перебігають для нафтохінонімінів набагато легше, ніж для бензохінонімінів, що обумовлено наявністю в молекулі нафтохіноніміну низьколежачих вакантних молекулярних орбіталей. Легкість заміщення для 2-заміщених нафтохінонімінів зменшується в ряду Х [147]:

 $RSO_2 > Cl > MeO > RSO_2NH > Me_2N$

Нуклеофільне заміщення в реакції N-арилсульфоніл-2-хлор(арилсульфоніл)-1,4-нафтохінонімінів з ароїлгідразинами перебігає в дуже м'яких умовах – за відсутності каталізатору в киплячому етанолі.

Аналогічно перебігає реакція N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінон-4-імінів з ароїлгідразинами. Заміщення атому Хлору в положенні 3 не спостерігається [195].

Для N-арилсульфонілпохідних 9,10-фенантрен- і антрахінонмоно- і діімінів, які не мають активних положень для нуклеофільної атаки, можлива лише реакція приєднання-елімінування за зв'язком C=N, причому в разі хінондіімінів ця реакція можлива як за одним, так і за двома зв'язками C=N одночасно, наприклад, як для N,N'-дифенілсульфоніл-9,10-фенантренхінондііміну [193]:



Однак, виділити продукт монозаміщення не вдалося: при зменшенні кількості введеного в реакцію ароїлгідразину знижується вихід кінцевого продукту, а в реакційній масі залишається вихідний хінондіімін, що не прореагував [193].

N-Фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін з тозилгідразином реагує за двома напрямками: з утворенням хінондіазиду і 4-арилсульфонілімідо-1,4-хінондіазиду [196], тобто спостерігається 1,2-приєднання-елімінування і 6,5-приєднання-елімінування:


Для N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондііміну 1,2-приєднання-елімінування проходить тільки за одним з C=N зв'язків [196]:



N-Арилсульфоніл-2-хлор(бром)-1,4-нафтохіноніміни утворюють єдиний продукт – 2-тозил-4-діаза-1,4-нафтохінон [197]:

$$X = Cl, Br;$$

$$Ar SO_2N = O + T_{S}NHNH_2 \rightarrow N_2 = O + Ar SO_2NH_2 + HX$$

$$Ar = Ph, 4-CH_3C_6H_4, 4-ClC_6H_4$$

Вихід кінцевого продукту реакції у всіх випадках значно перевищує 50% і не змінюється при збільшенні співвідношення TsNHNH₂:хінонімін, що свідчить про взаємодію молекули хіноніміну лише з однією молекулою TsNHNH₂ і саме залишок Ts цієї молекули бере участь в нуклеофільному заміщенні X на Ts.

Незаміщені в положенні C^2 нафтохіноніміни з тозилгідразином реагують інакше, ніж заміщені: на першій стадії відбувається 1,2-приєднання тозильної групи з одночасним виділенням азоту і частковим відновленням вихідного хіноніміну [198].



Утворений продукт хінолідної структури при стоянні на світлі протягом декількох діб або при термічній обробці в киплячому спирті протягом 1–2 годин перетворюється в 4-арилсульфоніламідо-2-тозил-1-нафтол, тобто відбувається C⁴–C² міграція групи Ts [198]



1.3.1.3.3. Взаємодія з азидною кислотою

Дослідження реакцій хінонімінів з сульфіновими кислотами і галогеноводнями показує, що регіоселективність процесу істотно залежить від жорсткості нуклеофілу. Азидна і роданистоводнева кислоти займають проміжне положення в ряду жорсткості між сульфіновими і хлоридною кислотами [199].

Азидна кислота з N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензо(нафто)хінондіімінами реагує регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання [122, 200]:



При взаємодії HN_3 з N-метилсульфоніл-N'-дихлорацетил-1,4-бензохінондііміном на першому етапі, очевидно, відбувається протонування найбільш основного центру молекули, а потім атака аніоном N_3^{Θ} найбільш електронодефіцитного атому Карбону хіноїдного ядра, що знаходиться в *орто*-положенні до групи MeSO₂N=.

При наявності атому Хлору в хіноїдному ядрі N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондіїміну поряд з реакцією 1,4-приєднання спостерігається конкуруючий процес нуклеофільного заміщення атому Хлору на азидогрупу з подальшим приєднанням молекули HN₃, в результаті чого утворюється суміш двох продуктів [200]:



Р.Адамс з співробітниками показали, що азидна кислота приєднується до Nарилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів і N-4-толілсульфоніл-2-метил-1,4-бензохінонмоноіміну за схемою 1,4-приєднання [63].

Кип'ятіння продуктів реакції в етановій кислоті внаслідок внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення призводить до 2-аміно-N-арилсульфоніл-1,4бензохінонімінів [203, 204]:



активних положеннях i N-арилсульфоніл-1,4-При наявності В 2 6 бензохінонімінів лвох метильних груп реакції 3 азидною кислотою не спостерігається, що свідчить про її регіоспецифічність.

Реакція незаміщених в ядрі хінонмоноімінів з азидом натрію при кімнатній температурі в етановій кислоті з співвідношенням реагентів 1:1, 1:2 і 1:4 призводить тільки до 2,6-діазидопохідних амінофенолу, причому зі збільшенням кількості азиду

натрію швидкість реакції зростає, а виходи продуктів залишаються незмінними – 40–45%. Окисненням останніх оксидом срібла в хлороформі отримані відповідні 2,6-діазидо-1,4-бензохіноніміни.



Оскільки діазидоамінофеноли були отримані тільки при постадійному приєднанні двох молекул азидної кислоти з окисненням проміжного продукту [203], можна припустити, що в реакції хінонмоноімінів з азидом натрію спочатку утворюються продукти 1,4-приєднання, що окиснюються в ході реакції до хінонмоноімінів, які приєднують другу молекулу азиду натрію з утворенням 2,6-діазидо-1,4-амінофенолів. Проведення реакції в суміші етанової кислоти і хлороформу при -10°C в середовищі аргону показало, що окисником на проміжній стадії в даній реакції є вихідний хінонімін.

Слід зазначити, що при взаємодії N-метил(трифторметил)сульфоніл-1,4хінонмоноімінів з роданідом калію і сульфінатами натрію ні в одному випадку в ході реакції не відбувалося окиснення продукту приєднання вихідним хіноніміном [123, 140]. Це може бути пов'язано з тим, що присутність в продуктах приєднання електроноакцепторних сульфо- і ізотіоціанатних груп ускладнює окиснення останніх за рахунок збільшення окисно-відновного потенціалу відповідних хінонімінів [66]. Азидо-група може проявляти позитивний або слабконегативний мезомерний ефект ($\sigma_{M} = 0.37$, $\sigma_{n} = -0.08$), вступаючи відповідно в р- π - або в π - π супряження з ароматичним кільцем [205]. Це сприяє зниженню окисно-відновного потенціалу хінонімінів, що утворюються, в порівнянні з вихідними хінонімінами і створює можливість окиснення останніми проміжним сполук.

При наявності алкільних замісників (Ме, i-Pr) в положенні 2 хіноїдного ядра утворюються відповідні 2-алкіл-6-азидо-1,4-амінофеноли, що окиснюються до відповідних хінонімінів; останні при нагріванні піддаються внутрішньомолекулярному окисненню-відновленню з утворенням N-метил(трифторметил)сульфоніл-2-аміно-1,4-бензохінонімінів.

Взаємодія N-арилсульфоніл-2-галоген-1,4-бензохінонмоноімінів з азидною кислотою в киплячій етановій кислоті перебігає за двома напрямками: за схемою 1,4-приєднання і за схемою нуклеофільного заміщення атому галогену азидогрупой з подальшим 1,4-приєднанням молекули HN₃ за схемою 1,4-приєднання. В N-арилсульфоніл-2,6дигалоген-1,4-бензохінонмоноімінах обидва атоми заміщуються азидогрупою [204]:



Утворений в результаті нуклеофільного заміщення проміжний хінонімін (A) виявити в реакційній масі не вдається.

В N-арилсульфоніл-2,3,6-трихлор-1,4-бензохінонімінах також спостерігається нуклеофільне заміщення одного атому Хлору на азидогрупу, причому заміщується атом хлору в положенні 6 хіноїдного ядра [203]:



Незаміщені в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни реагують з азидною кислотою регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання. Утворені 2-азидо-4арилсульфоніламідо-1-нафтоли є значно менш стійкими, ніж продукти приєднання до бензохінонімінів. В ході реакції вони піддаються внутрішньо-молекулярному окисненню-відновленню з утворенням стійких 2-аміно-N-арилсульфоніл-1,4нафтохінонімінів [203].

N-Арилсульфоніл-2-хлор-1,4-нафтохіноніміни піддаються реакції нуклеофільного заміщення з утворенням 2-азидо-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів [203]:



У зв'язку з тим, що внутрішньо-молекулярне окиснення-відновлення 2-азидо-1,4-амінофенолів спостерігалося як в етановій кислоті, так і в апротонному розчиннику, передбачається, що дана реакція відбувається за наступним механізмом:



2-Арилсульфоніламідо- і 3-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни [166] можуть існувати у вигляді двох *орто-* і *пара*-хіноїдних структур, що впливає на напрямок реакцій з азидною кислотою [206].

2-Арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни реагують з азидом натрію в середовищі етанової кислоти за схемою 6,3-приєднання з утворенням відповідних 6-азидо-2,4-діарилсульфоніламідофенолів, що окиснюються тетраацетатом свинцю в етановій кислоті до 6-азидо-2-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів. Останні не приєднують другу молекулу HN₃. Непрямим підтвердженням перебігу реакції тільки за схемою 6,3-приєднання є взаємодія 6-хлор-2-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонів з HN₃ з утворенням 6-хлор-5-азидо-2,4-діарилсульфоніламідофенолів [206]:



Окисненням останніх отримані 6-хлор-5-азидо-2-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни, які не реагують з другою молекулою HN₃, що підтверджує регіоспецифічний характер реакції. Група ArSO₂NH надає орієнтуючий ефект – азидо-група входить тільки в *пара*-положення до неї з утворенням *пара*хіногенної структури. Опосередкованим підтвердженням перебігу реакції тільки за схемою 6,3-приєднання є взаємодія 6-хлор-2-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл1,4-бензохінонімінів з HN₃ з утворенням 6-хлор-5-азидо-2,4-діарилсульфоніламідофенолів [206].

3-Арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни приєднують азидну кислоту тільки за схемою 1,4-приєднання, доказом чого є нуклеофільне заміщення атому Хлору в 6-хлор-3-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінах з утворенням продуктів, ідентичних продуктам окиснення 6-азидо-3,4діарилсульфоніламідофенолів [206]:



Другу молекулу HN₃ 6-азидо-3-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4бензохіноніміни не приєднують.

2,6-Дихлор-3-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни вступають в реакцію нуклеофільного заміщення з азид-аніоном – заміщується атом Хлору в положенні 6 хіноїдного ядра:



Таким чином, 3-арилсульфоніламідо-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни приєднують азидну кислоту регіоспецифічно, в разі зайнятого положення атомом Хлору перебігає його нуклеофільне заміщення.

Взаємодія N-ариламінокарбоніл- і N-арил(фенокси, бензиліден)ацетил-1,4бензохінонмоноімінів з азидом натрію в етановій кислоті при кімнатній температурі з співвідношенням реагентів 1:2 перебігає регіоспецифічно за схемою 1,4приєднання з утворенням відповідних 2-азидо-N-ариламінокарбоніл-4-амінофенолів [129, 162, 207–209]:



 $R=Ph, 4-MeC_{6}H_{4}, 3-MeC_{6}H_{4}, 3-ClC_{6}H_{4}, PhCH_{2}, PhOCH_{2}, PhCH=CH; R^{1}, R^{2}, R^{3}=H, Me, i-Pr$

У разі N-ариламінокарбоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів з реакційної маси виділені продукти їх відновлення – відповідні 1,4-амінофеноли. 2-Азидо-N-ариламінокарбоніл- і N-арил(фенокси,бензиліден)ацетил-4-амінофеноли на відміну від 2-азидо-N-арилсульфоніл-4-амінофенолів [203] не піддіються внутрішньо-молекулярному окисненню-відновленню з утворенням N-заміщених 2аміно-1,4-бензохінонімінів при тривалому кип'ятінні в етановій кислоті [207, 208].

Очевидно, що відсутність внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення обумовлено більш високими ОВП N-ароїламінокарбоніл- і N-арил(фенокси, бензиліден)ацетил-1,4-бензохінонімінів і їх похідних в порівнянні з N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінами [209].

Взаємодія N-арилсульфініл-1,4-бензохінонімінів з азидною кислотою відбувається за схемою 1,4-приєднання. Однак, на відміну від реакції з N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінами, утворений продукт реакції – амінофенол піддається характерній для таких амінофенолів реакції елімінування молекули води [210], в результаті чого утворюються 2-азидо-N-арилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни [211, 212]:



N-Арилсульфеніл-1,4-бензохіноніміни не реагують з азидною кислотою навіть в киплячій етановій кислоті [211, 212].

Детальне вивчення взаємодії азидної кислоти з N-(*n*-толіл)-1,4бензохінонмоноіміном [201] показало, що на першій стадії перебігає приєднання азид-аніону за схемою 1,4-приєднання. В результаті послідовних реакцій приєднання-окиснення утворюються 2,3,6-триазидобензохіноніміни.



Отже, процес приєднання другої молекули HN₃ здійснюється як за схемою 6,3приєднання, так і за схемою 1,4-приєднання, що є істотною відмінністю від реакцій з галогеноводневими кислотами, в яких утворюються тільки 2,5-дизаміщені [202, 168], і сульфіновими кислотами, які призводять тільки до 2,6-дизаміщених продуктів [149]. Отримати тетраазидопохідні ступінчастим приєднанням HN₃ до хіноніміну не вдається [56].

Для N-(4-толіл)-2-хлор- і N-(4-толіл)-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімінів виявлено нуклеофільне заміщення атомів Хлору з утворенням відповідних 2-азидо- і 2,6-діазидохінонімінів [201]. Показана конкуренція процесів 1,4-приєднання, 6,3-приєднання та нуклеофільного заміщення, в результаті яких утворюються суміші продуктів [201].

До інших реакцій N-заміщених п-хінонімінів з N-нуклеофілами відноситься реакція N-феніл-1,4-бензохіноніміну з біс-триметилсиліламідом натрію, що перебігає за схемою 6,5-приєднання-елімінування з утворенням N-силілпохідного *пара*-хінондііміну [213]:



а також реакція з піридинами, що перебігає за схемою 1,4-приєднання.

1.3.1.4. Реакції з Нlg-нуклеофілами

1.3.1.4.1. Гідрогалогенування пара-хінонімінів

Серед реакцій нуклеофільного приєднання до N-заміщених 1,4-хінонімінів, реакція з галогеноводнями є найбільш вивченою.

Спроби приєднати фтористий водень до N-арилсульфоніл-1,4бензохінонмоно- і діімінів не увінчалися успіхом [214]. Флуор не вдається ввести в хіноїдне ядро хіноніміну з використанням інших фторуючих агентів, наприклад, фенілїодозодифториду [214].

Іодистий водень не може бути використаний в якості нуклеофілу, з огляду на його високу відновну активность, він відновлює хінонімін до відповідного амінофенолу або фенілендіаміну [10, 100]. Приєднання НІ до хіноніміну не спостерігається.

Бромистоводнева кислота відновлює N-заміщені 1,4-бензохінондііміни в зв'язку з їх високими окисно-відновними потенціалами [10], однак до N-тозил-1,4-бензохінонмоноімінів приєднується за схемою 1,4 [215].

Вперше приєднання хлористого водню вивчено Р.Адамсом і співробітниками на прикладі N-заміщених 1,4-бензо(нафто)хінондіімінів. У всіх випадках спостерігалося утворення продуктів 1,4-приєднання [10, 63, 216–218]:



R = Ts, 4-TolCO та інші

При проведенні послідовних процесів: приєднання HCl – окиснення в разі бензохінондіімінів утворюються тетрахлорпохідні, а в разі нафтохінондіімінів – дихлорпохідні [97, 219, 220]:



При гідрохлоруванні 2-заміщених N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів в разі 2-метокси- і 2-фенілтіопохідного утворюються 5-хлор-ізомери [95, 96], бензолсульфоніл- і ціано-похідних – 3-хлор-ізомери [142]. Заміна N-фенілсульфонільних груп на бензоїльні змінює регіоселективність реакції приєднання HCl.

Так, при гідрохлоруванні N,N'-дибензоїл-2-заміщених 1,4-бензохінондіімінів, як і в разі хлорметил- і ацетилпохідних отримані 6-хлор-ізомери відповідних 1,4фенілендіамінів [94, 144, 221], при наявності метоксигрупи – суміш 5- і 6-хлорпохідних [222], введення фенілсульфонільної групи призводить до суміші 3- і 6-хлорпохідних [144], тоді як наявність фенілсульфонільної групи – до 3-хлор-ізомеру [144].

В реакції N,N'-дифенілсульфоніл-2,5-дифенілтіо-1,4-бензохінондііміну з HCl перебігає заміна однієї фенілтіо-групи на атом Хлору з одночасним процесом відновлення [99]



Вивчення приєднання хлористого водню до N-бензоїл-N'-фенілсульфоніл-1,4бензохінондііміну дозволило Р.Адамсу сформулювати правило – приєднання хлористого водню до хінондіімінів за схемою 1,4-приєднання перебігає внаслідок первісного протонування найбільш основного центру молекули з подальшою атакою аніоном хлору хіноїдного ядра за системою супряжених подвійних зв'язків. [223]:



Це правило підтверджено на прикладі N-метилсульфоніл-N'-стеароїл-1,4бензохінондііміну і інших несиметричних N,N'-дизаміщених 1,4-бензохінондіімінів: хлор вступає в *орто*-положення відносно менш осно́вної арил- або метилсульфоніліміногрупи [216, 223, 224].



Однак, в реакції приєднання хлористого водню до N-метил(феніл,4метилфеніл)сульфоніл-N'-стеароїл-1,4-нафтохінондіімінів атом Хлору вступає в *орто*-положення до карбоксіімінної групи [225], тобто проти правила Р.Адамса:



Такий напрямок реакції, на думку авторів, є пов'язаним зі стеричним ефектом: аніон хлору направляється в найменш стерично утруднене положення.

При дії концентрованої HCl в гарячій етановій кислоті на N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-нафтохінондіімін перебігає його гідроліз з утворенням нафтохінонмоноіміну, який приєднує HCl за схемою 1,4-приєднання [217]:



При приєднанні хлористого водню до N,N'-дифенілсульфонілдифенохінону внаслідок регіоспецифічності процесу отримано єдиний продукт – 3-хлор-4,4'- бензидиндифенілсульфоніламід [226]. Останній, після окиснення до відповідного дііміну, приєднує молекулу HCl, утворюючи суміш двох ізомерних продуктів [226]:



В даному випадку реалізується схема 1,8-приєднання. Такий перебіг реакції пояснено більшою вигідністю структури **A** в порівнянні зі структурою **B** [227]:



Приєднання хлористого водню до місткових біс(бензохінондіімінів) також перебігає за правилом Р.Адамса [82, 228].



N,N'-Діарилсульфоніл-1,4-бензохінондііміни при кімнатній температурі не реагують з HBr [229]. При температурі 70–80°С спостерігається процес переважного відновлення хінондііміну до відповідного *n*-фенілендіаміну з виділенням брому, тобто HBr виступає в ролі відновника, так як N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондііміни мають високий окисно-відновний потенціал (наприклад, Е° для N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондііміну дорівнює 1,03 В [56], а для брому – 1,087 В). При 4-х кратному проведенні послідовних процесів – приєднання HBr–окиснення в продуктах реакції зафіксовано незначний вміст брому [229].

У зв'язку з тим, що N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондііміни і їх відновлені форми бромуються молекулярним бромом [230, 231], не виключається, що процесу гідробромування хінондіімінів взагалі не існує, а бромовмісні продукти утворюються в результаті бромування бромом, що утворюється при окисненні HBr хінондііміном. У зв'язку з низькою концентрацією брому, що виділяється в результаті окисно-відновного процесу, бромування є незначним.

При гідрохлоруванні N-арилсульфоніл-*пара*-бензо(нафто)хінонмоноімінів також утворюються тільки продукти 1,4-приєднання [100]:



Рядом послідовних процесів – приєднання HHlg – окиснення – можна отримати 2,6-дигалоген-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни [215, 229]:



Останні в реакції с хлористим воднем в ДМФА утворюють продукти 6,3приєднання [232]:



N-Арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни на відміну від відповідних діімінів приєднують бромистий водень за схемою 1,4-приєднання. Послідовними процесами – приєднання HBr – окиснення – вдається отримати N-арилсульфоніл-2,6-дибром-1,4-бензохіноніміни [229]:



2,6-Дибром-N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни, на відміну від 2,6-дихлорпохідних, є інертними по відношенню до HBr.

N-Арил(алкіл)сульфоніл-2-арил(алкіл)сульфоніламідо-1,4-бензохіноніміни існують у вигляді *пара*- і *орто*-таутомерних форм [18], причому *пара*-хіноїдна структура є термодинамічно вигіднішою, так як ОВП *n*-хінонімінів менше ОВП відповідних *o*-хінонімінів [56]:



Оскільки для незаміщених в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів в реакціях гідрохлорування активними є положення 2 і 6 хіноїдного ядра, а для N-арилсульфоніл-1,2-бензохінонімінів – положення 3 і 4, можна очікувати входження атому Хлору в вільні положення 2 і 3 хіноїдного ядра. Дійсно, на першій стадії реакції приєднання HCl перебігає за схемою 1,4-приєднання з входженням атому Хлору в положення 2, на другій стадії – атом хлору входить в положення 3 [233]:



N-Арилсульфоніл-2-арилсульфоніламідо-5,6-дихлор-1,4-бензохіноніміни є інертними в реакції гідрохлорування [233].

N-Арилсульфоніл-З-арилсульфоніламідо-1,4-бензохіноніміни, як і 2-арилсульфоніламідо похідні утворюють 2 таутомерні форми, з яких термодинамічно вигіднішою є *пара*-хіноїдна [234, 166]:



Гідрохлорування цих хінонімінів перебігає за схемою 1,4-приєднання з входженням атому Хлору в положення 6, в яке орієнтує нуклеофіли як *пара*-, так і *орто*-хіноїдна структури. Крім того, положення 6 є стерично вигіднішим в порівнянні з положенням 2.

В результаті послідовних процесів приєднання HCl – окиснення утворюються N-арилсульфоніл-З-арилсульфоніламідо-2,6-дихлор-1,4-бензохіноніміни. Приєднання другої молекули HCl перебігає в значно більш жорстких умовах в присутності каталізатору – ефірату трифтористого бору [166]:



N-Ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонімін приєднує хлороводень за схемою 1,4-приєднання, тоді як ізомерний 2,6-диметилпохідний є інертним в цій реакції, що свідчить про регіоспецифічность приєднання HCl [92]:



Гідрогалогенування незаміщених в хіноїдному ядрі N-ароїл- і N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів є регіоспецифічним і перебігає за схемою 1,4приєднання [235]:



У разі N-ароїл-2-метил-1,4-бензохінонімінів теоретично можливий і утворюється тільки один продукт 1,4-приєднання [235]:



Гідрогалогенування N-ароїл- і N-ариламінокарбоніл-3-метил-1,4-бензохінонімінів, що володіють двома вільними положеннями для приєднання галогеноводнів за схемою 1,4, призводить до суміші двох ізомерних продуктів 1,4-приєднання [235, 237]:



Подібне регіоселективне гідрогалогенування спостерігалося для N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохінонімінів [236].

Гідрохлорування 2,3-диметил- і 3,5-диметилзаміщених N-ароїл- і N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонімінів прогнозовано призводить тільки до продуктів 1,4-приєднання [237].



Гідрогалогенування ж 2,6-дизаміщених N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонімінів перебігає за схемою 6,3-приєднання [237]:



Аналогічно для 2-метил-, 2,5-диметил- і 2,3-диметилзаміщених в хіноїдному ядрі N-бензиліден(фенокси,4-толіл)ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів спостерігається тільки реакція 1,4-приєднання, а для 2,6-диметилпохідних[– 6,3-приєднання [238].

На відміну від N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів N-арилсульфоніл-1,4нафтохіноніміни приєднують хлористий і бромистий водень лише за схемою 1,4приєднання [229]:



Аналогічно реагують N-*n*-толілсульфоніл-5,8-хінолінхінон-5-іміни з хлористим воднем [239]:



Циклічні 1,4-хінонмоноіміни біфеніленсультамів реагують з хлористим воднем тільки за схемою 1,4-приєднання [240, 241], причому в стерично більш утруднене положення 10. При зайнятому положенні 10 реакція перебігає також за схемою 1,4-приєднання за другим стерично меньш утрудненим *орто*-положенням до атому Оксигену:



В реакції N-арил-1,4-бензохінонімінів з галогеноводнями місце входження атому галогену залежить від природи замісника в ароматичному кільці біля атому Нітрогену. При наявності електроноакцепторних замісників – 4-нітро- і 2,4-динітро- спостерігається 1,4-приєднання [169, 242]. У разі N-(4-іодфеніл)-1,4-бензохіноніміну утворюється суміш продуктів приєднання ННІд за схемами 1,4- і 6,3-приєднання [169].

Гідрохлорування N-(4-метилфеніл)-, N-(4-метоксифеніл)- і N-феніл-1,4бензохінонімінів [168, 202] перебігає за схемою 6,3. При цьому можливе послідовне приєднання чотирьох молекул HCl з наступним порядком входження атомів хлору – в положення 3; 2,5; 2,3,5 і 2,3,5,6:



При гідробромуванні N-(4-метилфеніл)-1,4-бензохіноніміну поряд з процесом 6,3-приєднання спостерігався процес бромування арильного фрагменту в *мета*-положення до метильної групи [215].

Несподівані результати приєднання хлористого водню до N-(*n*-толіл)-1,4бензохінонмоноіміну [168, 202] неможливо пояснити правилом Р.Адамса, оскільки Нітроген в N-*n*-толіл-1,4-бензохінонмоноіміні є менш осно́вним, ніж в N-феніл- або N-2,4-динітрофенілпохідних. Крім того в N-арил-1,4-бензохінонмоноімінах атом Нітрогену протонується легше, ніж атом Оксигену [243]. Детальне вивчення реакції N-арилбензохінонімінів з хлористим воднем дозволило встановити наступні факти:

1. Введення в *пара*-бензохінон замість атому Оксигену ариліміногрупи з електроноакцепторними замісниками призводить до збільшення ОВП і орієнтує входження аніону хлору в *орто*-положення до атому Оксигену (1,4-приєднання), тоді як введення електронодонорних замісників знижує ОВП і направляє аніон хлору в *мета*-положення до атому Оксигену (6,3-приєднання). Експериментальні результати добре корелюють з величинами ОВП хінонімінів.

Значен-	Арильний фрагмент в N-арил-1,4-хіноніміні						
ня ОВП	$2,4-(NO_2)_2C_6H_3$	$2-NO_2C_6H_4$	$4-NO_2C_6H_4$	$4-IC_6H_4$	C ₆ H ₅	$4-CH_3C_6H_4$	$4-CH_3OC_6H_4$
E ^o , mV	729	677	655	596	578	566	553
$\Delta E, mV$	+146	+94	+72	+13	-5	-17	-30

ΔЕ – різниця між значеннями ОВП N-арилхінонімінів і 1,4-бензохінону (0,583 В [56]).

Цей висновок узгоджується зі збільшенням ОВП N-арил-1,4-бензохінонімінів з ростом негативного індуктивного ефекту і ефекту супряження замісника в ароматичному кільці [245].

2. Реакція має перший порядок за хіноніміном і близький до першого за аніоном хлору.

3. Швидкість реакції визначається концентраціями дипротонованої форми хіноніміну і аніону хлору.

4. Протонування хінонімінів підвищує їх спорідненість до електрону на 1,2 В [246].

Грунтуючись на цих даних і припущенні, що дипротонований хінонімін здатний окиснювати аніон хлору до хлор-радикалу, Бурмістров К.С. і Юрченко О.Г. вважають, що реакція приєднання хлористого водню до хіноніміну перебігає за іонрадикальним механізмом [244]. Непрямим підтвердженням служить збільшення швидкості реакції з ростом ОВП (електроноакцепторні замісники в ароматичному кільці) N-арилбензохінонімінів.

Для перших стадій реакції запропоновані наступні схеми [244]:

1. $Q + 2H^+ \implies QH_2^{2+}$

2. $QH_2^{2+} + Cl^- \longrightarrow QH_2^{++} + Cl^+$,

де Q – хінонімін.

Подальше перетворення радикальних часток не досліджено, тому що методом ЕПР не зафіксовано наявність катіон-радикалів і радикалів в реакційній масі. Однак, виходячи з літературних даних [247, 248], в яких описані реакції галогенід-аніону з катіон-радикалами, що генеруються електрохімічним способом, запропоновані наступні стадії процесу [244]:

3.
$$QH_2^+ + Cl^- \longrightarrow QH_2Cl^+$$

4.
$$QH_2Cl^{\bullet} + QH_2^{2+} \longrightarrow QH_2Cl^{+} + QH_2^{+\bullet}$$

5. $QH_2Cl^+ - H^+ \longrightarrow QHCl$

Як випливає із запропонованого механізму регіоселективність реакції хінонімінів з хлористим воднем визначається на стадії 3 – стадії взаємодії катіонрадикалу і аніону хлору. Квантово-хімічні розрахунки методом MNDO показали, що ця взаємодія підкоряється зарядовому контролю і, в кінцевому рахунку, напрямок приєднання хлору визначається розподілом зарядів в катіон-радикалі QH_2^{+} .

Аналіз розподілу зарядів в модельних катіон-радикалах [244] показав, що введення в молекулу електронодонорної групи викликає зміщення позитивного заряду в *орто*-положення до неї, а введення електроноакцепторних замісників – в *мета*-положення. Виходячи з цього, аніон хлору буде приєднуватися в *орто*положення до більш електронодонорної групи, що повністю узгоджується з експериментом по приєднанню HCl до N-арил-1,4-бензохінонімінів [168].

Для пояснення місця вступу атому Хлору в N-арил-1,4-бензохінонмоноіміни К.С.Бурмістровим з співавторами запропоновано оцінювати відносну енергетичну вигідність інтермедіатів **A** і **Б** шляхом зіставлення окисно-відновних потенціалів 1,4-бензохінону і N-арил-1,4-бензохіноніміну. Був зроблений висновок, що структура **Б** для N-феніл-, N-4-метилфеніл- і N-4-метоксифенілхінонімінів термодинамічно більш вигідна, ніж структура **A**, що і призводить до меншого енергетичного бар'єру при приєднанні HCl через интермедиат **Б** [202]:



1.3.1.4.2. Галогенування пара-хінонімінів

Відомо галогенування відновлених форм *пара*-хінонмоноімінів – 1,4-амінофенолів і відновлених форм *пара*-хінондіімінів – 1,4-фенілендіамінів.

Так, *n*-амінофенол хлорується до N-хлор-2,6-дихлор-1,4-бензохіноніміну:



Хлорування 4-ацетиламінофенолу (парацетамолу) в ДМФА при температурі, що не перевищує 30°С, призводить до утворення N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4бензохіноніміну [93]:



Хлорування N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-фенілендіаміну молекулярним хлором в нітробензені в присутності каталізатору FeCl₃ призводить до суміші дихлорпохідних *пара*-фенілендіаміну; в хлороформі – до N,N'-дифенілсульфоніл-2,3,5-трихлор-1,4-фенілендіаміну [10]; в диметилформаміді – до 2,3,5,6-тетрахлор*пара*-фенілендифенілсульфоніламіду [249]:



У середовищі етанової кислоти процесу хлорування не спостерігалося.

Тетрахлорпохідне 1,4-бензохінондііміну отримано також в результаті чотирьох послідовних процесів гідрохлорування – окиснення N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондііміну [219]:



Хлорування 4-арилсульфоніламідофенолів призводить до утворення N-арилсульфоніл-2,3,6-трихлор-1,4-бензохінонімінів [180]:



Хлорування N-арилсульфеніл-1,4-бензохінонімінів хлором в середовищі CCl₄ при температурі -10°C в основному призводить до суміші N-арилсульфеніл-2,3,5,6-

тетрахлор-1,4-бензохінонімінів і 4-арилсульфеніліміно-2,3,5,5,6(2,3,5,6,6)-пентахлорциклогекс-2-ен-1-онів; останні легко відщеплюють молекулу хлористого водню, перетворюючись в тетрахлорпохідні хіноніміни [250, 253]:



При цьому введення електроноакцепторних замісників в тіоарильний залишок зменшує глибину хлорування, наприклад, в разі N-4(2)-нітрофенілпохідних хлорування призводить до похідних тетрахлорхіноніміну, а для N-2,4динітрофенілпохідного – трихлорхіноніміну [252].

Висловлено припущення, що хлорування N-арилсульфеніл-1,4-бензохінонімінів може перебігати через стадії утворення циклогексенових структур, передбачалося також утворення проміжних структур в результаті одночасного приєднання двох молекул хлору за двома подвійними зв'язками C=C хіноїдного ядра [251].

1.3.1.5. Реакції з Р-нуклеофілами

До реакцій с Р-нуклеофілами відносяться реакції з ді- і триалкілфосфітами, біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінітом і триметилсилілдіалкілфосфітами.

Раніше передбачалося, що N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни реагують з діалкілфосфітами з утворенням продуктів 1,6-приєднання [254, 255]:



Пізніше було встановлено, що N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни з діалкілфосфітами можуть утворювати чотири ізомерних продукти фосфорилювання в залежності від природи діалкілфосфіту і N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміну [256]:



1,4-Приєднання спостерігається переважно при взаємодії незаміщених або 2хлорзаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів з (AlkO)₂POH при будь яких алкільних замісниках; 6,1-приєднання – в реакції N-арилсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімінів з (MeO)₂POH, (EtO)₂POH, і (*i*-PrO)₂POH; 6,3приєднання найхарактерніше для взаємодії N-фенілсульфоніл- і N-*пара*хлорфенілсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімінів з (ClCH₂CH₂O)₂POH і (AmO)₂POH; 1,2-приєднання відбувається лише в реакції N-арилсульфоніл-2,6дихлор-1,4-бензохінонімінів з діїзопропілфосфітом [256].

N-Арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни реагують з біс-*n*-диметиламінофеніл)фосфінітом регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання [257]:



При наявності двох замісників в положеннях 2 і 6 хіноїдного ядра реакція перебігає регіоспецифічно, але за схемою 6,1-приєднання [257]:



При взаємодії N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохіноніміну з діалкілфосфітами [258] в основному утворюється продукт 1,6-приєднання, в меншій кількості – продукти 1,4-приєднання [259, 260] і окисно-відновного процесу [259]:



Здатність діалкілфосфітів до реакції фосфорилювання зростає зі зростанням ланцюга нерозгалуженого алкільного радикалу в ряду:

Me < Et < Bu < Am < i-Pr [259].

N,N'-Діарилсульфоніл-1,4-бензохінондііміни взаємодіють з діїзопропілфосфітом і біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінітом [257] за схемою 1,4-приєднання. Збільшення температури сприяє перебігу окисно-відновного процесу.



N,N'-Діарилсульфоніл-1,4-нафтохінондііміни з діалкілфосфітами реагують за схемами 1,4- і 1,6-приєднання з переважанням першого напряму [260]:



Триалкілфосфіти при взаємодії з N,N'-діарил(алкіл) сульфоніл-1,4-бензохінондіімінами [265–267] в сухому діоксані або бензені утворюють виключно продукти 1,6-приєднання; в присутності вологи, поряд з реакцією 1,6-приєднання спостерігається елімінування Alk від продукту 1,6-приєднання з утворенням продукту 1,6-приєднання діалкілфосфіту, в протонних розчинниках (етанова кислота, етанол) був виділений тільки продукт відновлення [265–267]:



Для N,N'-дифенілсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондііміну спостерігався також процес нуклеофільного заміщення одного атому Хлору [267]:

N,N'-Дифенілсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінондіімін з триалкілфосфітами реагує виключно за схемою 1,6-приєднання з утворенням відповідних амідофосфатів [267]:



В реакції N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з діалкілфосфітами мають місце два процеси: 1,2-приєднання і 6,1-приєднання, причому домінує процес 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної будови [261–263]:



Взаємодія N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінітом відбувається регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання [257]:



При наявності замісника в положенні 2 хіноїдного ядра отримана суміш трьох фосфорильованих продуктів, що утворюються за схемами 6,1-, 1,2- і 6,3-приєднання. Домінантним є процес 6,1-приєднання, 6,3-приєднання реалізується в незначній мірі [257]:



N-Феніл-1,4-бензохінонмоноімін з двома об'ємними групами в положеннях 2 і 6 хіноїдного ядра реагує з діалкілфосфітами за схемою 1,2-приєднання через перешкоду об'ємних замісників в *орто*-положенні до карбонільного атому Карбону [264]:



В реакції N-фенілсульфоніл-2-хлор-1,4-нафтохіноніміну з трибутилфосфітом виділено продукт, ідентичний продукту приєднання дибутилфосфіту за схемою 6,1приєднання [266]:



Авторами робіт [267, 268] запропоновано механізм реакції алкілфосфітів з хінонімінами: процес починається зі стадії одноелектронного переносу між донором – алкілфосфітом і акцептором – хіноніміном, в результаті чого утворюються катіонрадикал донора і аніон-радикал акцептора. Наявність в реакційній масі аніонрадикалів хінонімінів було зафіксовано ЕПР [268]. При їх подальшій взаємодії виникає проміжний біполярний іон, що перетворюється потім в стабільні кінцеві продукти:

 $D + Q \xleftarrow{} [D - Q] \xleftarrow{} [D^{+ \cdot} + Q^{- \cdot}] \longrightarrow D^{+ \cdot} + Q^{- \cdot} \longrightarrow [D^{+} - Q^{-}] \longrightarrow D - Q$

D – донор – алкілфосфіт; Q – хінонімін

У триметилсилілдіалкілфосфітах присутність триалкілсилільної групи не надає помітного впливу на нуклеофільний характер атому фосфору, хоча при порівнянні реакційної здатності триалкіл- і триметилсилілдіалкілфосфітів відзначається збільшення нуклеофільних властивостей останніх, що сприяє перебігу першої стадії – нуклеофільній атаці атомом Р (III) електрофільного центру хіноїдних сполук [269].

Реакція N-арилсульфоніл-1,4-бензо(нафто)хінонімінів з триметилсилілдіалкілфосфітами перебігає регіоспецифічно за схемою 6,1-приєднання [256, 263]:



Ar = Ph, 4-ClC₆H₄; X, Y = H, Cl; Alk = Et, ClCH₂CH₂, *i*-Pr

N,N'-Діарилсульфоніл-1,4-бензохінондііміни з триметилсилілдіалкілфосфітами реагують за схемою 1,6-приєднання. Утворені сполуки легко гідролізуються і виділяються продукти, що є ідентичними продуктам 1,6-приєднання діалкілфосфітів до бензохінондіімінів [270]:



Ar = Ph, 4-Tl; X = H, Cl; Alk = Et, i-Pr, H-Bu

Аналогічно за схемою 1,6-приєднання перебігає реакція N,N'-діарилсульфоніл-1,4-нафтохінондіімінів з триметилсилілдіалкілфосфітами. Ця реакція досліджена тільки на одному прикладі [260]:

$$4-TISO_{2}N = NSO_{2}TI-4 + (i-PrO)_{2}POSiMe_{3} \rightarrow \begin{bmatrix} 4-TISO_{2}N - NSO_{2}TI-4 \\ | \\ (i-PrO)_{2}P=O \end{bmatrix} + H_{2}O + H_{2$$

1.3.2. Реакції нуклеофільного заміщення

Реакції нуклеофільного заміщення в ряду хінонімінів зі збереженням хіноїдної структури є малочисельними, до них відносяться, в першу чергу, реакції нуклеофільного заміщення атому Хлору:



Процес елімінування молекули HCl в результаті реакції нуклеофільного заміщення спостерігався в реакції N-арилсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімінів

[271] і N-арилсульфоніл-2-хлор-1,4-нафтохінонімінів [272] з 2-нафтолом в присутності кислот Льюїса:



Однак, утворюються не продукти хінонімінної будови, а відновлені продукти за рахунок окиснення другої молекули 2-нафтолу.

При дослідженні реакції арилсульфінових кислот з 2,6-дигалогензаміщеними N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінами виявлено заміщення атомів галогену на арилсульфонільний фрагмент [145].

Детально реакція нуклеофільного заміщення в N-заміщених *пара*-хінонімінах розглянута в роботі [147] на прикладі N-арилсульфоніл-2-X-1,4-нафтохінонмоноімінів, запропоновано механізм нуклеофільного заміщення:



Реакція нуклеофільного заміщення перебігає в ряду нафтохінонімінів набагато легше, ніж в ряду бензохінонімінів, що обумовлено наявністю в їх молекулах низьколежачих незаміщених молекулярних орбіталей. При взаємодії нижчої вакантної орбіталі (HBMO) хіноніміну з вищою зайнятою молекулярною орбиталью (B3MO) нуклеофілу утворюється проміжний интермедиат A, від якого через результуючу взаємодію $n(\pi) \rightarrow \sigma^*$ елімінує аніон X^{Θ}.

Так як енергія цієї взаємодії буде тим більше, чим нижче енергія орбіталі σ*, то легкість заміщення повинна зменшуватися в ряду (X):

 $SO_2R > Cl > OCH_3 > NHSO_2R > N(CH_3)_2$

У цьому ж напрямку зменшується ОВП хіноніміну і, отже, зростає енергія його НВМО, що ускладнює утворення інтермедіату. Таким чином обидва ці фактори діють одночасно в одному і тому ж напрямку [147].

Підвищена електрофільність N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів в порівнянні з нафтохінонмоноімінами часто проявляється меншою регіоселективностью в реакціях з нуклеофілами і ускладнюється окисно-відновними процесами [148].

Взаємодія N-*пара*-толілсульфоніл-2-хлор-5,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну з вторинними аліфатичними амінами, первинними ароматичними амінами, морфоліном, піперидином та роданідом калію призводить до утворення з кількісним виходом продуктів нуклеофільного заміщення атому Хлору [274]:



У разі тозилату натрію кінцевим є продукт двох послідовних взаємодій – нуклеофільного заміщення і 6,1-приєднання [274]:



У той же час реакція N-тозил-3,5-диметил-2,6-дихлор-1,4-бензохіноніміну з тозилатом натрію в середовищі етанової кислоти перебігає виключно за схемою 6,1приєднання [274]:



Відсутність продуктів нуклеофільного заміщення авторами пояснено стеричними перешкодами, що створюються метильними групами.

Аналогічно відбувається нуклеофільне заміщення в N-арил-2,6-дихлор(бром)-1,4-бензохінонмоноімінах, однак при двохмольній кількості нуклеофілу відбувається заміщення обох атомів галогену [275]:



Надлишок арилсульфінату призводить також до 6,1-приєднання [275]:



2-Хлорзамещені N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни реагують з ароїлгідразинами за двома напрямками: 6,5-приєднання-елімінування і нуклеофільне заміщення [193, 67]:



Процес нуклеофільного заміщення перебігає в дуже м'яких умовах в киплячому етанолі у відсутності каталізатору. Причому, заміщується не тільки атом Хлору, а й фенілсульфонільний залишок [193, 67].

Заміщення другого атому Хлору в хіноніміні (Y=Cl) не спостерігається навіть при двократному надлишку ароїлгідразину. Це добре узгоджується з ЯКР ³⁵Cl дослідженнями N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінів [276], згідно з якими зв'язок C²–Cl є більш полярним, ніж зв'язок C³–Cl, що і сприяє заміщенню атому Хлору в положенні 2 хіноїдного ядра.

Реакція нуклеофільного заміщення атомів Cl і Br спостерігається також при взаємодії N-арилсульфоніл-2-галоген-1,4-нафтохінонімінів з тозилгідразином [197, 198]:



При різних замісниках Ar і X утворюється єдиний продукт – 2-тозил-4-діаза-1,4-нафтохінон в результаті декількох послідовних процесів: початкового 1,2приєднання-елімінування з утворенням гідразону 1,4-нафтохінону, який на другій стадії елімінує молекулу *пара*-толуолсульфінової кислоти, яка на третій стадії нуклеофільно заміщує атом галогену.

1.3.3. Окисно-відновні потенціали як міра реакційної здатності хінонімінів. Квантово-хімічний підхід до опису реакцийної здатності хінонімінів

Хіноніміни утворюють окисно-відновну систему з супряженими дигідросполуками:

$$R-N = O + 2H^{+} + 2e \implies R-NH - OH,$$

$$R-N = N-R + 2H^{+} + 2e \implies R-NH - OH,$$

Окисно-відновний потенціал (ОВП) є функцією електронної будови хіноїдних систем [277] і тому може слугувати характеристикою їх реакційної здатності і, в

першу чергу, в реакціях, що призводять до ароматизації хіноїдного ядра, тобто в реакціях 1,4, 6,3-, 1,6- і 6,1-приєднання.

Критерієм реакційної здатності хіноїдних сполук, що визначає їх здатність бути окисниками або дегідруючими агентами [278] і відносну реакційну здатність в реакціях нуклеофільного приєднання [56], є окисно-відновний потенціал.

ОВП хіноніміну може слугувати мірою його реакційної здатності і в разі, коли в результаті реакції зберігається хіноїдна система, тобто в реакціях 1,2-приєднанняелімінування, 6,5-приєднання-елімінування, в індофенольній і індоаніліновій реакціях С.І.Бурмістрова [56].

У літературі наведені величини констант початкової швидкості індофенольної реакції N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів [279]:

$$R - SO_2N = O + PhOH \rightarrow HO - N = O + RC_6H_4SO_2H$$

Кореляція логарифмів констант швидкостей індофенольної реакції з ОВП хінонімінів виявилася істотно краще (r = 0,986), ніж з σ-константами замісників.

хінонімінів запропоновано використовувати при розгляді регіо-OBП селективності процесів нуклеофільного приєднання [56]. В основі запропонованого методу лежить припущення про те, що за допомогою ОВП можна визначати відносну стабільність хіноїднопобудованих интермедіатів [202, 244]. Запропонований критерій регіоселективності отримують і при використанні методу орбіталей, однак застосування OBII, як граничних експериментальних термодинамічних величин, на думку автора роботи [56], дозволяє зняти відомі обмеження, пов'язані з впливом розчинника, які важко враховуються розрахунковими методами.

Окисно-відновні потенціали хінонів були використані в кореляції зі швидкістю ароматичного заміщення [280], гідрогенізації [281] і антибактеріальної активності [282].

Системні дослідження по встановленню залежностей величин ОВП Nзаміщених (арилсульфоніл, ароїл та ін.) *пара*-хінонімінів від природи замісників біля атому Нітрогену і в хіноїдному ядрі були виконані Бурмістровим К.С. [56, 66].

До робіт Бурмістрова К.С. ОВП N-арилсульфоніл(ароїл)заміщених 1,4-бензо-(нафто)хінонмоно(ді)імінів не були відомі. Однак багато хіміків-органіків корелювали реакційну здатність хінонімінів з величинами ОВП хінонів аналогічної структури. При цьому передбачалася симбатность величин ОВП хіноніміну і відповідного хінону і зовсім ігнорувалася залежність величини ОВП хіноніміну від природи замісника при атому Нітрогену.

Наприклад, різну реакційну здатність хінонімінів в реакціях з фенолами [285–287], амінами [288], заміщеними гідразинами [22], діалкілфосфітами [259, 254] пояснювали різницею в потенціалах хінонімінів різної структури. Відсутність значень ОВП розглянутих хінонімінів змушувало дослідників звертатися до величин потенціалів хінонів з аналогічною структурою хіноїдного циклу.

Чисельні експериментальні дані по ОВП хінонімінів [56, 66] дозволили встановити взаємозв'язок між величиною ОВП хіноніміну з електроноакцепторними властивостями замісників і, відповідно, з електрофільністю хіноїдного циклу.

Встановлено, що збільшення електроноакцепторності замісників у положеннях 2 і 6 хіноїдного ядра хіноніміну, як правило, підвищує ОВП (наприклад, Cl, Br, COOH, PhSO₂ і ін.). Електронодонорні замісники (Me, *i*-Pr, *t*-Bu, MeO) знижують ОВП [66, 191, 190, 245]. Наприклад, збільшення електроноакцепторності замісника ($\sigma^*_{OH} = 1,34$, $\sigma^*_{PhSO_2NH} = 1,99$) призводить до збільшення ОВП на 0,169 В, у N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімініу ($E^0 = 0,752$ В), і ще на 0,132 В у N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондіїміні ($E^0 = 0,884$ В).

На підставі цих даних здається безсумнівним, що більш високими значеннями ОВП володіють більш електрофільні хіноніміни, які мають більш нуклеофільні замісники. Однак, значення ОВП N,N'-дифенілсульфоніл-1,4бензохінондііміну нижче, ніж ОВП N,N'-дибензоїл-1,4-бензохінондііміну, хоча сульфонільна група є більш сильним акцептором, ніж бензоїльна ($\sigma_{PhSO_2}^* = 3,25$, $\sigma_{PhCO}^* = 2,20$). Цей факт заперечує прямий взаємозв'язок між величиною ОВП хінонімінів і їх відносною електрофільністю.

Відповідно, значення ОВП як критерій реакційної здатності хінонімінів в реакціях нуклеофільного приєднання можуть бути успішно використані лише в межах хінонімінів одного класу.

Відомо, що важливою фізико-хімічною величиною, що є мірою електроакцепторних властивостей в реакціях відновлення хінонів, є спорідненість до електрону [290, 291]. Однак величина спорідненості до електрону не розглядалася в якості міри електрофільних властивостей N-заміщених *пара*хінонімінів в реакціях з нуклеофілами. На підставі значень ОВП хінонімінів стало можливим пояснити напрямки перебігу тих чи інших реакцій або факт їх відсутності [125], що і було застосовано в багатьох дослідженнях реакційної здатності хінонімінів в реакціях нуклеофільного приєднання.

Так, наприклад, стало можливим пояснити факт відсутності реакції гідрохлорування 2,3-диметил-N-(*пара*-толіл)-1,4-бензохінонмоноіміну ($E^0 = 0,587$ В [289]) і N-феніл-1,4-нафтохінонмоноіміну ($E^0 = 0,532$ В [284]), тоді як N-(*пара*-толіл)-1,4-бензохінонімін ($E^0 = 0,684$ В [283]) реагує з хлористим воднем [292]:



У зв'язку з дуже низькими значеннями ОВП 2,3-диметил-N-(*napa*-толіл)-1,4бензохіноніміну і N-(*napa*-толіл)-1,4-нафтохіноніміну зменшуються електронноакцепторні властивості цих хінонімінів і стає неможливим перенос електрону з хлорид-аніону на хіноїдний фрагмент.

Шлях процесу в реакції нуклеофільного приєднання до хіноніміну залежить від співвідношення електроноакцепторних властивостей хінонімінів і електронодонорних властивостей нуклеофілу [125].

Показано, що напрямок реакцій N-арил-1,4-бензохінонімінів з нуклеофільними агентами визначається електрофільністю N-арилхіноніміну, яка оцінюється за величиною його ОВП, і нуклеофільного реагенту [167, 293]. Знайдена кореляція величини ОВП N-арилхіноніміну з його реакційною здатністю і визначена регіоселективность входження замісника в хіноїдне ядро.

N-Арилхіноніміни з ОВП (0,55–0,58 В) з жорсткими нуклеофілами (Cl⁻, Br⁻) реагують в протонному середовищі через дипротоновану форму. Проміжною часткою, яка визначає регіоселективність, є катіон-радикал (зарядовий контроль).

З нуклеофілами, які займають проміжне положення (SCN⁻, N₃⁻), реакція в протонному середовищі перебігає через монопротоновану форму з входженням нуклеофілу в *орто*-положення до Оксигену. Проміжною часткою в цьому випадку є радикал хіноніміну, який реагує з аніоном нуклеофілу (орбітальний контроль).

З м'якими нуклеофілами (ArNH₂, ArS⁻, AlkSO₂⁻, ArSO₂⁻, (CH₃CO)₂CH⁻) реакція може перебігати як в протонному, так і в апротонному середовищі.

Проміжна частка, яка визначає напрямок реакції – радикал хіноніміну, реагує з радикалом нуклеофілу (орбітальний контроль). При реакції в радикальній парі місце вступу замісника визначається, з одного боку, величиною електронної густини непарного електрону радикала хіноніміну, а з іншого боку, стеричними факторами (об'ємом замісника). При цьому стає можливим входження замісника в *орто*положення як до Нітрогену, так і до Оксигену.

Наприклад, N-арилхіноніміни з невисоким ОВП реагують з аніоном хлору, що є жорстким нуклеофілом, через свою дипротоновану форму з проміжним утворенням катіон-радикалу H_2Q^+ . Регіоселективність процесу, в якому реалізується 6,3приєднання, визначається електронною конфігурацією катіон-радикалу [56, 167]. Саме був продемонстрований прикладі N-(*п*-толіл)-1,4цей шлях реакції на бензохінонмоноіміну [168, 169]. При цьому були послідовно отримані продукти, аж до тетрахлорпохідного [202]. Ці результати дозволили сформулювати принцип для жорстких нуклеофілів: нуклеофіл вступає в орто-положення хіноїдного ядра до того угруповання (RN= або O=), введення якого має менший інкремент ОВП [125], наприклад:



Утворення продукту з хлором в *орто*-положенні до Нітрогену пов'язано з тим, що інкремент *пара*-толіліміногрупи (-17 mB) менше, ніж хіноїдного Оксигену (інкремент 0 mB).

Заміна *n*-толіліміногрупи на *n*-іодфенільну групу, інкремент якої +13 mB, призводить до вступу хлору в *орто*-положення до Оксигену [125].

Величина ОВП, як міра донорно-акцепторної активності замісника біля атому Нітрогену ряду N-заміщених 1,4-бензохінонімінів, використана для визначення напрямку приєднання арилсульфінат-аніону [76]. Показано, що напрямок приєднання нуклеофілу залежить від електрофільності N-арил-1,4-бензохіноніміну (згідно величини ОВП), від нуклеофільности реагенту і від його жорсткості (див. підрозділ 1.3.1.3.2).

Іон-радикальний механізм, що приводить до термінального 1,6- і 6,1-приєднання, є більш прийнятним для 1,4-бензохінонімінів з більш високими значеннями ОВП [56]. Величина ОВП використана для визначення можливості перебігу реакції Nзаміщених 1,4-бензохінонімінів з арил- і ароїлгідразинами. Для хінонімінів з високими значеннями ОВП спостерігається тільки окисно-відновний процес (див. підрозділ 1.3.1.3.2).

Ефективним методом визначення відносної електрофільності і, відповідно, відносної реакційної здатності хінонімінів в реакціях нуклеофільного приєднання є квантово-хімічний підхід до опису реакційної здатності, при якому відносна електрофільність системи визначається її нижчою вільною молекулярною орбиталью (HBMO): зниження рівня енергії НВМО збільшує електрофільність і, відповідно, реакційну здатність молекули хіноніміну [294, 295].

Експериментальні дані по енергії НВМО важкодоступні [296], тому користуються розрахунковими значеннями енергії НВМО. Останнє наближення можна вважати достовірним, якщо метою розрахунків є не встановлення абсолютних значень E_a, а пояснення хімічних тенденцій, що спостерігаються в реакціях однотипних молекул.

Таким чином, відносна реакційна здатність хінонімінів в реакціях нуклеофільного приєднання визначається їх відносною електрофільністю, що змінюється симбатно енергії НВМО.

Автором роботи [56] показана можливість і межі існування лінійної залежності між ОВП і швидкістю процесу. Якісно цю залежність добре ілюструє розгляд взаємодії нуклеофілів з хінонімінами за методом граничних орбіталей. Так як нуклеофіли мають високолежачу ВЗМО, а хіноніміни, будучи порівняно сильними окисниками, мають низьколежачу НВМО, то саме ця взаємодія і вносить найбільший вклад в стабілізацію системи. У разі одного і того ж нуклеофілу взаємодія НВМО–ВЗМО буде тим більшою, чим нижче розташована НВМО хіноніміну, тобто чим вище його окисно-відновний потенціал.

На особливу увагу заслуговує вивчення регіоселективності нуклеофільного приєднання до хінонімінів і факторів, що її визначають.

До робіт Протащука С.І. [296] регіоселективність нуклеофільного приєднання до хінонімінів пояснювалася в рамках теорії резонансу зарядовим контролем реакції: при відсутності стеричних утруднень нуклеофіл атакує хінонімін за атомом, що володіє найбільшим частковим позитивним зарядом. Теорія резонансу досить точно пояснює регіоселективність нуклеофільного приєднання до незаміщених і монозаміщених хінонімінів при відсутності значних стеричних перешкод як з боку нуклеофілу, так і з боку хіноніміну. Так, у разі N-сульфоніл-1,4-бензо(нафто)хінонмоноімінів нуклеофіли приєднуються в *орто*-положення до Оксигену, що володіє більшим частковим позитивним зарядом, тому що сульфоніліміногрупа є більш електроноакцепторною, ніж карбонільна.

Однак теорія резонансу зовсім не в змозі пояснити, чому в хіноніміні атака нуклеофілу не перебігає за атомами Карбону, безпосередньо пов'язаними з атомом Оксигену і іміногрупою, які безсумнівно мають максимальний частковий позитивний заряд.

За допомогою теорії резонансу також неможливо визначити регіоселективність нуклеофільного приєднання в заміщених в ядрі хінонмоноімінах.

З метою підтвердження або спростування зарядового контролю регіоселективності реакцій нуклеофільного приєднання до хінонімінів вперше проведено квантово-хімічні розрахунки різних хінонімінів методом МПДП, який найбільш точно серед напівемпіричних методів розрахунку описує розподіл зарядів і електронної густини в супряжених системах [296].

Розрахунки n-бензохінону, n-бензохінонмоноіміну і n-бензохінондііміну виконані з повною оптимізацією геометрії молекули. Порівняння даних розрахунку і рентгено-структурного аналізу (PCA) *п*-бензохінону виявляє, що розрахунок за методом МПДП з високою точністю описує геометрію молекули – помилка у визначенні довжин зв'язків і кутів не перевищує 2%. Порівняння ж даних розрахунку методом МПДП і неемпіричного розрахунку в базисі ОСТ-ЗГ (за геометрією РСА *п*-бензохінону) показує, що обидва методи дають близькі значення зарядів і коефіцієнтів МО на атомах. Тому в подальшому розрахунки проводилися лише методом МПДП. При цьому в розрахунках N,N'-дисульфоніл-1,4бензохінондііміну і його похідних використовувалася геометрія, що отримана з даних РСА [297], а з метою скорочення витрат машинного часу сульфонільна група розраховувалася у вигляді HSO₂, так як провідність електронних ефектів через сульфонільну групу є низькою [298] і замісники в ній мають малий вплив на регіоселективність приєднання нуклеофілів до відповідних хінонімінів. Геометрія N-сульфоніл-1,4-бензо(нафто)хінонмоноімінів і 2-заміщених похідних бензохінонімінів отримана комбінацією відповідних фрагментів бензо(нафто)хінону і N,N'дисульфоніл-1,4-бензохінондііміну.

Відповідно до даних розрахунків атоми Карбону етиленового зв'язку хіноїдного циклу в *n*-бензохіноні і всіх розглянутих хінонімінах несуть незначний

загальний негативний заряд, на величину якого в разі хінонмоно- і діімінів істотно впливає геометрія іміно-групи: через більшу ефективность взаємодії $n_{\sigma}N - \sigma^*_{C-C}$ при транс-розташуванні НЕП атому Нітрогену і зв'язку С-С. Атом Карбону, цисрозташований відносно N-замісника, несе більший негативний заряд. Позитивно зарядженими ϵ лише атоми C^1 і C^4 хіноїдного циклу, що ϵ безпосередньо пов'язаними з сильними електронно-акцепторними атомами О і/або N. На заряди атомів C^2 , C^3 , C^5 і C^6 хінонмоноімінів також впливає різниця в ефективній електронегативності атому Оксигену і іміногрупи. Більш електроноакцепторна група по системі супряжених зв'язків відтягує на себе електронну густину, приводячи до зменшення негативних зарядів в орто-положеннях по відношенню до менш електроноакцепторної групи. Відповідно, для всіх розглянутих хіноїдних сполук за даними розрахунків методом МПДП, при зарядовому контролі регіоселективності нуклеофільного приєднання нуклеофіл повинен направлятися до атомів C¹ і C⁴. Явна невідповідність наведених вище експериментальних даних по регіоселективності амінування хіноїдних сполук [296] і знайдених з розрахунків зарядів на атомах хіноїдного циклу заперечує зарядовий контроль реакції; в кращому випадку можна говорити, що атака нуклеофілу проходить по найменш негативно зарядженому етиленовому атому Карбону хіноїдного остову молекули. Тільки в цьому випадку досягається відповідність того, що спостерігається, тому, що передбачали за теорією резонансу стосовно регіоселективності приєднання нуклеофілів до хіноїдних систем. Однак і в цьому випадку незрозуміло, чому нуклеофіл не атакує позитивно заряджені атоми C^1 і C^4 хіноїдного циклу в бензохінонімінах.

На підставі цих даних можна зробити висновок, що регіоселективність нуклеофільного приєднання до хіноїдних сполук підпорядковується орбітальному, а не зарядовому контролю, так як хіноїдні сполуки є м'якими електрофілами, що не мають великих зарядів на атомах Карбону хіноїдного циклу і, відповідно, слабо беруть участь в кулонівській взаємодії з нуклеофілом [294].

В рамках методу граничних молекулярних орбіталей (ГМО) регіоселективність реакцій нуклеофільного приєднання визначається ефективністю перекривання між ВЗМО нуклеофілу і НВМО електрофілу; при відсутності стеричних утруднень нуклеофіл атакує атом, що володіє максимальним орбітальним коефіцієнтом НВМО; ефективність взаємодії граничних орбіталей зростає зі зменшенням енергетичної щілини між ними [299]. Це положення підкріплено чисельними експериментальними і розрахунковими даними для реакцій нуклеофільного приєднання до активованих ненасичених і хіноїдних сполук.

У всіх розрахованих сполуках НВМО є орбиталью π -типу зі значним внеском атомів Карбону, Оксигену і/або Нітрогену, що узгоджується з даними електронної спектроскопії. НЕП атому Нітрогену або Оксигену, які ортогонально орієнтовані відносно π -системи хіноїдного циклу, чинять лише незначний, опосередкований вплив на поляризацію НВМО.

Аналіз розподілу загальних зарядів і орбітальних коефіцієнтів НВМО на атомах карбонового кістяка хіноїдного циклу *n*-бензохінону і незаміщених по Нітрогену хінонімінів виявляє, що максимальні орбітальні коефіцієнти НВМО мають атоми Карбону етиленового зв'язку хіноїдного циклу, тоді як позитивний заряд є локалізованим на Карбонових атомах карбонільної або імінної груп. Отже, атака нуклеофілу відбувається за атомом Карбону з максимальним орбітальним коефіцієнтом НВМО, і лише при їх екрануванні спостерігаються реакції імінування за карбонільною групою. Таким чином, регіоселективність приєднання нуклеофілів до хіноїдних систем підпорядковується орбітальному контролю. У хінонмоноіміні максимальний орбітальний коефіцієнт має атом C³, а мінімальний негативний заряд – атом C⁵. Відповідно, при орбітальному контролі регіоселективності нуклеофільного приєднання атака нуклеофілу переважно повинна здійснюватися за атомом C³, а не за атомом C⁵ відповідно до передбачень теорії резонансу. Однак експериментальна перевірка цього положення утруднена через низьку стійкість Снезаміщених хінонімінів.

Введення сульфогруп до атомів Нітрогену в хінонмоно- і діімінах призводить до істотної зміни в розподілі орбітальних коефіцієнтів на НВМО. Через більш високу електроноакцепторність сульфоніліміногрупи в порівнянні з карбонільною групою НВМО концентрується на зв'язках C=N. Якщо в *n*-бензохіноні і незаміщених по Нітрогену *n*-бензохінонімінах на зв'язках C=O і C=N локалізовано близько 50% хвильової функції НВМО, то в N,N'-дисульфоніл-1,4-бензохінондііміні на зв'язках C=N – 73,5%. Відповідно, максимальний орбітальний коефіцієнт НВМО мають атоми Карбону сульфоніліміногрупи, що повинно приводити до зміни напрямку атаки нуклеофілу N-сульфонілпохідних моно- і діімінів *n*-бензохінону. У повній відповідності з розрахунковими даними в реакціях N-сульфонілхінонімінів з первинними і вторинними амінами первісна атака нуклеофілу перебігає за імінним атомом Карбону і лише потім – за етиленовим атомом Карбону хіноїдного циклу. Наприклад, при реалізації зарядового контролю реакція амінів з N-сульфоніл-1,4бензохінонмоноіміном повинна здійснюватися за карбонільною групою в силу більшого загального позитивного заряду на атомі C^1 і відсутності стеричних перешкод для його атаки, проте експериментально спостерігається реакція за C=N зв'язком, тобто за атомом з максимальним коефіцієнтом HBMO. Безсумнівно, в цьому випадку спостерігається орбітальний контроль регіоселективності реакції.

При відсутності даних про ОВП хінонімінів для визначення напрямку перебігу реакції нуклеофільного приєднання можуть бути використані величини енергії НВМО хінонімінів, що отримані квантово-хімічними розрахунками. Відомо, що при зростанні ОВП збільшується електрофільність хінонімінів. Відносна електрофільність визначається енергією НВМО, зниження енергії НВМО збільшує електрофільність. Таким чином, хіноніміни з більш високим ОВП мають більш низькі значення енергії НВМО.

Так, наприклад, дані про ОВП N-карбамоїлпохідних 1,4-бензохінонмоноімінів в літературі відсутні, але енергія НВМО N-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноіміну близька до енергії НВМО незаміщеного в ядрі N-бензоїл-1,4-бензохінонмоноіміну [78]. На цій підставі зроблено припущення, що N-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноімін має близьке значення ОВП до значення ОВП N-бензоїл-1,4-бензохінонмоноіміну (0,814 В) [125], а отже будуть утворюватися тільки N-карбамоїл-1,3-бензоксатіол-2они, на відміну від похідних 1,4-бензохінонімінів, що мають більш низькі значення ОВП і для яких в реакції з тіосечовиною реалізується два напрямки реакції з утворенням похідних 1,3-бензоксатіол-2-онів і 1,3-бензоксазол-2-тіонів [131].

З метою визначення найбільш ймовірного шляху реакцій N-заміщених *пара*хінонімінів з нуклеофілами використані неемпіричні квантово-хімічні розрахунки інтермедіатів.

В роботі [78] було висловлено припущення, що напрямок роданування Nзаміщених 1,4-бензохінонмоноімінів визначається не тільки енергією НВМО хіноніміну, а й енергією перехідних станів, що утворюються в результаті приєднання роданід-іону до молекули хіноніміну (див. розділ 1.3.1.2.2).

Квантово-хімічні розрахунки використовувалися при дослідженні реакцій Nзаміщених *n*-хінонімінів з арилсульфіновими кислотами (див. підрозділ 1.3.1.2.3).

Показано, що утворення продуктів 1,4- і 6,3-приєднання до N-2,4динітрофеніл-1,4-бензохіноніміну узгоджується з механізмом нуклеофільного приєднання в умовах орбітального контролю, так як введення в бензольне кільце
двох сильних електроноакцепторних замісників призводить до перерозподілу орбітальних коефіцієнтів НВМО атомів Карбону хіноїдного ядра в бік їх збільшення на атомі Карбону в положенні 3 хіноїдного ядра. Згідно квантово-хімічним розрахункам густина НВМО на атомах C^2 , C^3 , C^5 і C^6 становить 0,0785, 0,0808, 0,1271 і 0,1885 для N-4-толіл-1,4-бензохіноніміну і 0,3667, 0,6288, 0,1222 і 0,2500 для N-2,4-динітрофеніл-1,4-бензохіноніміну.

Взаємодія ще більш електронодефіцитного N-2,4-динітрофеніл-2-(4метоксифеніл)сульфоніл-1,4-бензохіноніміну з 4-метоксифенілсульфіновою кислотою призводить вже до продуктів 6,3- і 1,6-приєднання. Утворення останнього, найімовірніше, перебігає за іон-радикальним механізмом, тому що введення електроноакцепторної групи $ArSO_2$ в хіноїдне ядро призводить до збільшення OBП хіноніміну і зниження його енергії HBMO.

Неемпіричні квантово-хімічні розрахунки N-феніл(метил, трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонімінів і N-бензоїл-1,4-бензохіноніміну показали, що в ряду замісників PhCO \rightarrow PhSO₂ \rightarrow MeSO₂ \rightarrow CF₃SO₂ зменшується електронна густина і, як наслідок, негативний заряд на атомах C² і C⁶ хіноїдного ядра. У цьому ряду також зменшується енергія HBMO хіноніміну, що призводить до зменшення енергетичної щілини між HBMO хіноніміну і B3MO сульфінової кислоти і збільшення можливості проходження реакції за схемою нуклеофільного приєднання в умовах орбітального контролю. Розподіл електронної густини на HBMO має найбільше значення на атомі C² хіноїдного ядра і збільшується в ряду N-замісників: PhSO₂ \rightarrow MeSO₂ \rightarrow CF₃SO₂. Ці чинники сприяють підвищенню активності атомів C^{2,6} по відношенню до нуклеофілу – сульфінат-аніону, що і є причиною збільшення виходу продуктів 1,4-приєднання і в кінцевому випадку до єдиного напрямку реакції за схемою 1,4-приєднання для N-трифторметилсульфоніл-1,4-бензохіноніміну.

Квантово-хімічними розрахунками було показано також, що енергія HBMO Nфенілкарбамоїл-1,4-бензохінонмоноіміну займає проміжне положення між енергією HBMO N-бензоїл- і N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонімінів, тому реакційна здатність N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонімінів займає проміжне положення між реакційною здатністю N-ароїл- і N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів.

У зв'язку з цим, іон-радикальний механізм, що приводить до термінального 1,6- і 6,1-приєднання арилсульфінових кислот, є більш прийнятним для 1,4бензохінонімінів з більш високим ОВП, але з більш низьким значенням енергії НВМО. Квантово-хімічними розрахунками методом DFT (B3LYP) виконані повні оптимізації основних станів N-карбамоїл-1,4-бензохінонімінів і відповідних аніонрадикальних частинок, які можуть утворюватися при аніон-радикальному механізмі реакції. Знайдені закономірності добре узгоджуються з отриманими експериментальними результатами (див. підрозділ 1.3.1.2.3).

Виконано квантово-хімічні розрахунки хінонімінів методом DFT (B3LYP) з використанням базисного набору 6–31+G(d), з метою з'ясування механізму реакції N-сульфоніл-1,4-бензохінонімінів з азидом натрію в етановій кислоті і, в першу чергу, встановлення, що є початковим актом 1,4-приєднання – протонування атому Нітрогену або приєднання азид-аніону. Виконано оптимізацію за всіма геометричними параметрами вихідних хінонімінів і можливих перехідних станів, спільних для обох механізмів реакцій (див. розділ 1.3.1.3.3).

За допомогою квантово-хімічних розрахунків розглянуті також можливі шляхи перебігу реакції N-ароїламінокарбоніл-, N-арил(фенокси,бензиліден)ацетил-1,4-бензохінонімінів.

В ході викладу матеріалу по реакційній здатності хінонімінів в даному літературному огляді зустрічається ще ряд досліджень з використанням квантовохімічних розрахунків, в тому числі з урахуванням участі молекул розчинника (див. попередні розділи).

РОЗДІЛ 2. ГІДРОГАЛОГЕНУВАННЯ N-ЗАМІЩЕНИХ 1,4-ХІНОНІМІНІВ

2.1. Гідрогалогенування N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4бензохінонмоноімінів

Згідно з правилом Р.Адамса при взаємодії хлороводню з N-арилсульфоніл*пара*-хінонімінами [100] на першому етапі перебігає протонування найбільш основного центру молекули [223], а потім атака аніоном хлору хіноїдного ядра в положення 2 з подальшим прототропним перегрупуванням.



З представленою схемою узгоджується утворення стійких солей при гідрохлоруванні N-арил-1,4-бензохінонмоноімінів [243].

У загальному випадку нуклеофільне приєднання до N-арил-*пара*-хінонмоноімінів перебігає через утворення проміжних структур – моно- і дипротонованих форм або відповідних катіон-радикалів [244].

Утворення того чи іншого інтермедіату визначається будовою і властивостями як самого хіноніміну, так і нуклеофільного агенту.

Кінетичні дослідження гідрохлорування N-арил-*пара*-хінонмоноімінів в етановій кислоті показали, що реагуючою часткою є дипротонована форма хіноніміну. У зв'язку з тим, що методом ЕПР зареєстровані вільні радикали, був запропонований іон-радикальний механізм гідрохлорування N-заміщених *пара*хінонімінів, згідно з яким дипротонована форма хіноніміну на першій стадії взаємодіє з аніоном Cl⁻ з утворенням катіон-радикалу дипротонованої форми хіноніміну. В результаті ряду послідовних перетворень за участю радикалів і катіонрадикалів утворюються продукти гідрохлорування [244].

У зв'язку з тим, що гідрогалогенування *пара*-хінонмоно- і діімінів найчастіше здійснюють в хлороформі, в якому менше ймовірність процесу протонування хіноніміну в силу меншої іонізуючої здатності CHCl₃ в порівнянні з CH₃COOH, можливі й інші механізми гідрогалогенування.

Нами проведено квантово-хімічні розрахунки одного з таких механізмів, в якому аніон Cl⁻ реагує з непротонованим хіноніміном.

Використання запропонованого механізму гідрогалогенування N-заміщених *пара*-хінонімінів в апротонному розчиннику відкриває можливість прогнозування місця входження атому галогену в хіноїдне ядро без використання значень ОВП хінонімінів, експериментальне визначення яких трудомістке, часом дуже скрутне або навіть неможливе. У зв'язку з цим для прогнозування місця входження атому галогену в хіноїдне ядро пропонується використовувати квантово-хімічні розрахунки.

Практика використання квантово-хімічних методів розрахунків пред'являє дві головні вимоги до рівня наближення і вибору розрахункової схеми. Це, по-перше, достатня відповідність результатів розрахунку і експерименту і, по-друге, достатня економічність розрахунків, тобто розумні витрати часу при виконанні їх на швидкодіючих РС [300]. Було використано пакет програм МОРАС6, який містить 4 напівемпіричних квантово-хімічних метода МІNDO/3, MNDO, AM1 і PM3 і зроблено спробу встановити, який з цих методів найбільш точно описує N-заміщені *пара*хіноніміни з метою використання його для визначення реакційних центрів в молекулі і, зокрема, в реакціях нуклеофільного приєднання. Слід зазначити, що використання напівемпіричних квантово-хімічних методів для встановлення механізмів реакцій не допустимо.

При аналізі розрахунків, отриманих будь-якими квантово-хімічними методами, важливі не абсолютні, а відносні значення. Тому стояло завдання у виборі такого методу, який для різних N-заміщених *пара*-хінонімінів в результаті оптимізації геометрії молекул, давав би найменші відхилення від даних, отриманих рентгеноструктурним аналізом (PCA). Це дозволило б провести порівняльний аналіз реакційної здатності різних N-заміщених *пара*-хінонімінів і розташування реакційних центрів в молекулах.

Великий вплив на реакційну здатність молекули хінонімінів має кут біля атому Нітрогену C=N–X. У зв'язку з цим нами виконано дослідження залежності потенційної енергії молекули (Е) і її теплоти утворення (ΔН) від величини кута C=N–X. Були розраховані криві потенційної енергії і теплоти утворення для сполук **2.1–2.10**:



Дані РСА для цих сполук наведені в роботах (2.1) – [301], (2.2) – [302], (2.3, 2.10) – [303], (2.4) – [304], (2.5) – [305], (2.6) – [297], (2.8) – [306], (2.9) – [307]. Розрахунок проводився при фіксованих значеннях кута C=N–X шляхом оптимізації інших геометричних параметрів. Кут C=N–X змінювався в межах 100–180 град з інтервалом в 10 град. Аналіз результатів показав, що методи РМЗ і МNDO дають найбільш чіткий мінімум потенційної енергії і теплоти утворення при кутах C=N–X, близьких до значень, отриманих за даними РСА.

Для більш детального вивчення застосовності цих методів для практичних цілей виконані повні оптимізації геометрій молекул перерахованих вище сполук. Результати розрахунків порівнювалися з даними РСА. За результатами розрахунків найменші середні відхилення довжин зв'язків і валентних кутів від даних РСА має метод РМЗ:

середні відхилення довжин зв'язків з методів складають – MINDO/3 - 0.039
 Å, MNDO – 0.032 Å, AM1 – 0.029 Å, PM3 – 0.021 Å;

– середні відхилення значень валентних кутів – MINDO/3 – 6.365 град, MNDO – 2.639 град, AM1 – 4.755 град, PM3 – 2.608 град.

Надалі для розгляду процесів гідрогалогенування N-заміщених *пара*хінонімінів використаний метод PM3. Порівняння значень енергій HBMO N-арил*пара*-хінонімінів **2.11** з їх окисно-відновними потенціалами [169] виявляє зменшення ОВП хіноніміну зі зростанням енергії HBMO (таблиця 2.1), що дає підставу використовувати в подальших теоретичних дослідженнях з визначення місця входження атому галогену розрахункові дані, отримані методом PM3.

Розрахунки показали, що для N-арил-*пара*-хінонімінів **2.11** атом Оксигену має заряд порядку -0.3, а атом Нітрогену заряд, близький до нуля (табл.2.1.), що при зарядовому контролі реакції сприяє протонуванню за атомом Оксигену. Але в разі N-4-нітрофеніл-1,4-бензохіноніміну реакція перебігає за схемою 1,4-приєднання, що передбачає протонування за атомом Нітрогену, але так як атом Нітрогену має менш негативний заряд, ніж атом Оксигену, то зарядовий контроль малоймовірний.

Малоймовірним є також і орбітальний контроль протонування хіноніміну, так як у протона малий іонний радіус, а енергії ВЗМО хіноніміну і вільної орбіталі протону (E=0 eB) сильно відрізняються (табл.2.1). Отже, процес первісного протонування хіноніміну при гідрогалогенуванні малоймовірний.

113

114

Сполука	Х в Х=	Е°, мВ	Е _{нвмо} , эВ	Е _{взмо} , эВ	Заряди на атомах	
					0	Ν
2.11a	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ N	553	-1.497	-8.981	-0.299	0.014
2.116	$4-CH_3C_6H_4N$	566	-1.503	-9.196	-0.298	0.011
2.11в	C ₆ H ₅ N	578	-1.525	-9.381	-0.297	0.008
_	0	583	-1.706	-10.921	-0.277	-
2.11e	$4-IC_6H_4N$	596	-1.615	-9.054	-0.295	0.004
2.11ж	$4-NO_2C_6H_4N$	655	-2.026	-10.106	-0.284	-0.013

Деякі характеристики N-арил-1,4-бензохінонімінів **2.11а—в,е,ж** в порівнянні з 1,4-бензохіноніміном

Повні енергії (Е) интермедіатів **A** і **Б** для N-арил-1,4-хінонімінів, що розраховані, є практично однаковими, а при розгляді теплот утворення (Δ H) вигіднішим завжди є інтермедіат **A** (таблиця 2.2). Тому утворення того чи іншого інтермедіату не може визначати напрямок реакції гідрогалогенування. Крім того, якщо визначальний вплив на орієнтацію приєднання молекули HHlg до хіноніміну надає окисно-відновний потенціл, то не можна пояснити, чому в разі N-4-іодфеніл-1,4-бензохіноніміну утворюється суміш продуктів 1,4- і 6,3-приєднання при | Δ E^o| = 13 мB, а в разі N-феніл-1,4-бензохіноніміну утворюється тільки один ізомер при | Δ E^o| = 5 мB [169].

Проаналізувавши дані квантово-хімічних розрахунків, нами виявлена характерна залежність густини локалізації НВМО на атомах C^2 і C^3 N-арил-1,4-бензохінонімінів **2.11а–ж** від природи замісників в *пара*-положенні (рисунок 2.1). Іони Cl^- і Br^- будуть атакувати атом Карбону C^2 у разі N-4-нітрофеніл-1,4-бензохіноніміну **2.11ж**, атом $C^3 – в$ разі хінонімінів **2.11а–в**, а для хінонімінів **2.11г–е** повинна утворюватися суміш ізомерів, що повністю відповідає експериментальним даним роботи [169].

Таблиця 2.2

Сполу- ки	Х	$X - \underbrace{ - N = }_{2.11} = 0$		X - NH - H - O		Х- Б H Cl	
		Е, эВ	ΔН, кДж	Е, эВ	ΔН, кДж	Е, эВ	ΔН, кДж
2.11a	CH ₃ O	-2457.04	39.5	-2790.04	-87.9	-2789.71	-55.9
2.116	CH ₃	-2163.90	147.1	-2496.85	18.0	-2496.64	54.4
2.11в	Н	-2014.18	186.6	-2347.10	77.5	-2346.91	95.2
2.11e	Ι	-2287.34	276.9	-2620.27	165.9	-2620.09	183.4
2.11ж	NO ₂	-2745.57	152.1	-3078.56	35.4	-3078.29	62.2

Повні енергії (Е) і теплоти утворення (ΔН) N-арил-1,4-бензохінонімінів **2.11а–в,е,ж** і їх інтермедіатів **А** і **Б**, що розраховані методом РМЗ



---- для атома С²; --- для атома С³





 $X = CH_3O(a), CH_3(6), H(B), Cl(r), Br(d), I(e), NO_2(k)$

На користь орбітального контролю реакції гідрогалогенування з первісною нуклеофільною атакою галогенід-іоном свідчить близькість енергії ВЗМО іонів Cl⁻ (-3.479 эВ) і Br⁻ (-3.598 эВ) і енергії НВМО хінонімінів (таблиця 2.1).

Для підтвердження правильності підходу у визначенні місця атаки хіноніміну аніоном галогену при гідрогалогенуванні були розраховані одноелектронні густини атомів C² i C³ (HBMO) різних N-заміщених *пара*-хінонімінів, для яких досліджені реакції гідрогалогенування (рисунок 2.2). Так, для N-арилсульфоніл-1,4бензохінонімінів **2.12а–г,е** приєднання галогеноводнів (HCl, HBr) має перебігати тільки за схемою 1,4-приєднання, що повністю відповідає експериментальним даним [100, 229, 232]. В разі N-ацетил-1,4-бензохіноніміну **2.13** приєднання галогену також має йти в положення 2 хіноїдного ядра, хоча, з огляду на близькі значення одноелектронних густин на атомах C² i C³, не виключається утворення суміші двох ізомерів. Реакції гідрогалогенування заміщених в ядрі N-ацетил-1,4-бензохінонімінів не можуть слугувати критерієм правильності запропонованого прогнозу. Так, N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонімін приєднує HCl за схемою 1,4-приєднання, а N-ацетил-2,6-диметил-1,4-бензохінонімін не реагує з HCl [92].



Рис.2.2. Одноелектронні густини атомів С² і С³ (НВМО) N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **2.12а–г,е**, N-ацетил-1,4-бензохіноніміну **2.13** і N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **2.14а–ж**, що розраховані методом РМЗ



X = CH₃O (**a**), CH₃ (**б**,**ж**), H (**b**), Cl (**r**), Br (**д**), NO₂ (**e**); Y = H (**a**,**e**), Cl (**ж**)

Згідно з розрахунками одноелектронних густин атомів C² і C³ в N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінах **2.14а–ж** (рис.2.2), їх гідрохлорування і гідробромування має проходити за схемою 1,4-приєднання. Експериментальне дослідження підтверджує теоретичні розрахунки – при послідовному приєднанні – окисненні продуктів, що утворюються, перші дві молекули хлороводню приєднуються до N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **2.146,в,д,ж** за схемою 1,4, тобто атоми хлору вступають в положення 2 і 6 хіноїдного ядра. Реакція є суто регіоспецифічною і перебігає для хінонімінів **2.146,в,д,ж** і **2.166,в,д,ж** в самих м'яких умовах – при пропусканні в розчин хіноніміну в хлороформі сухого хлористого водню при кімнатній температурі (схема 2.1).

У більш жорстких умовах можливе введення третього і четвертого атомів хлору при гідрохлоруванні відповідно хінонімінів **2.186, в, д, ж** і **2.206, в, д, ж**.

Приєднання третьої молекули HCl проводили в диметилформаміді при кімнатній температурі, а четвертої – в диметилформаміді при нагріванні.

Раніше для N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів була показана можливість приєднання тільки трьох молекул HCl [232].



 $Ar = 4-CH_{3}C_{6}H_{4} (\mathbf{6, x}), C_{6}H_{5} (\mathbf{B}), 4-BrC_{6}H_{4} (\mathbf{A}); Ar' = C_{6}H_{5} (\mathbf{6, B, A}), 4-ClC_{6}H_{4} (\mathbf{x})$

Продукти приєднання HCl 2.156, в, д, ж; 2.176, в, д, ж; 2.196, в, д, ж, 2.216, в, д, ж були окиснені до відповідних хінонімінів тетраацетатом свинцю в середовищі етанової кислоти (схема 2.1).

N-[Арилсульфоніліміно(феніл)метил]-2,5-діалкіл-1,4-бензохінонмоноіміни 2.22а–в – 2.25а–в отримували окисненням відповідним 2,5-діалкіл-4-аміно-N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]фенолів тетраацетатом свинцю в етановій кислоті.

Гідрохлорування 2,5-диметил- **2.22а–в**, 6-ізопропіл-3-метил- **2.23а–в** і 5-ізопропіл-2-метил-**2.24а–в-**1,4-бензохінонмоноімінів проводили пропусканням газоподібного хлороводню через розчин хінонімінів **2.22а–в** – **2.24а–в** в хлороформі, гідробромування проводили в етановій кислоті додаванням надлишку 40%-ної бромистоводневої кислоти. Аналіз спектрів ЯМР ¹Н продуктів гідрогалогенування хінонімінів **2.22а–в** – **2.24а–в** показав, що як і при гідрогалогенуванні відповідних арилсульфоніл- і ароїл-(ацетил)похідних утворюються тільки 2,5-діалкіл-4-аміно-N-[арилсульфоніліміно-(феніл)метил]-6-галогенфеноли **2.25а–в** – **2.30а–в** (схема 2.2). Продукти 6,3-приєднання не були виявлені.



Ar = C₆H₅ (a), 4-MeC₆H₄ (**6**), 4-ClC₆H₄ (**b**); R¹=R²=Me (2.22, 2.25, 2.28, 2.31, 2.34); R¹=*i*-Pr, R²=Me (2.23, 2.26, 2.29, 2.32, 2.35); R¹=Me, R²=*i*-Pr (2.24, 2.27, 2.30, 2.33, 2.36); Hlg = Cl (2.25–2.27, 2.31–2.33), Br (2.27–2.30, 2.34–2.36)

З метою підтвердження будови амінофенолів **2.25а–в – 2.30а–в** і подальшого гідрогалогенування вони були окиснені тетраацетатом свинцю в етановій кислоті до відповідних хінонмоноімінів **2.31а–в – 2.36а–в**. В спектрах ЯМР ¹Н хінонмоноімінів **2.31а–в, 2.33а–в, 2.34а–в, 2.36а–в** є присутнім квадруплет атома H³ в області δ 6.38–6.48 м.ч., хінонімінів **2.32а–в, 2.35а–в** – синглет атома H⁵ в області δ 6.38–6.40 м.ч., що підтверджує їх будову. В спектрах ЯМР ¹Н хінонмоноімінів **2.32а–в, 2.35а–в** в області δ 1.04–1.06 м.ч. спостерігаються сигнали атомів **Н** ізопропільної групи у вигляді розширеного дублету з КССВ 18.6–20.4 Гц.

При спробі подальшого гідрогалогенування хінонмоноімінів 2.31а-в – 2.36а-в навіть в жорстких умовах (при нагріванні в ДМФА) перебігає відновлення хінонімінів і з реакційних мас виділені тільки 6-галогенфеноли 2.25а-в – 2.30а-в (схема 2.2).

У разі N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів **2.37а,6**, як і слід було очікувати, реалізується 1,4-приєднання (схема 2.3).



$$Ar = 4-CH_3C_6H_4(a), 4-ClC_6H_4(b)$$

У разі N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінів **2.42а,6** при нагріванні хлороводень приєднується в хлороформі, тоді як до хіноніміну **2.44а,6** – в диметилформаміді при кімнатній температурі (схема 2.4).





Склад і будова всіх отриманих сполук доведені даними елементного аналізу (таблиця А.1) і даними спектрів ЯМР ¹Н і ЯМР ¹³С (таблиці В.1 та Г.1).

На відміну від гідрохлорування, при послідовному гідробромуванні N-(Nарилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **2.146,в,ж**, вдається приєднати тільки три молекули HBr (схема 2.5). Перші дві молекули HBr приєднуються за схемою 1,4 в етановій кислоті при кімнатній температурі. Дія HBr на N-(Nарилсульфоніларилімідоїл)-2,6-дибром-1,4-бензохіноніміни **2.506,в,ж** в етановій кислоті при нагріванні приводить до відновлення останніх до сполук **2.496,в,ж**, а в диметилформаміді при нагріванні відбувається приєднання третьої молекули HBr. Продукти приєднання трьох молекул HBr **2.516,в** окиснюються до відповідних хінонімінів **2.526,в**. При спробі приєднання четвертої молекули HBr були виділені продукти відновлення **2.516,в** (схема 2.5).





У разі N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів **2.37а,6** послідовно приєднуються дві молекули HBr. Приєднання HBr відбувається тільки в середовищі диметилформаміду при нагріванні (схема 2.6).



 $Ar = 4-CH_3C_6H_4$ (a), $4-ClC_6H_4$ (b)

119

При спробі приєднання HBr до N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінів **2.42а,б** навіть в жорстких умовах виділені вихідні продукти і продукти гідролізу.

Всі продукти приєднання НВг були окиснені до відповідних хінонімінів тетраацетатом свинцю в середовищі етанової кислоти.

Склад і будова сполук **2.47–2.56** доведені даними елементного аналізу (таблиця А.1) і спектрів ЯМР ¹Н (таблиця В.1).

Характерним явищем при гідрогалогенуванні N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **2.14**, **2.37**, **2.42** є початкове утворення порівняно стійких інтермедіатів, що мають яскраве жовте забарвлення. У переважній більшості випадків їх час життя складає від 5 до 20 хв.

Найбільш ймовірно, що інтермедіат має структуру В (схема 2.7):

$$2.14 \xrightarrow{2HHlg} \left[\begin{array}{c} ArHSO_{2}N = C - NH \xrightarrow{0} O \\ H & Ar' & Hlg \\ B \end{array} \right] Hlg \xrightarrow{H_{2}O} ArSO_{2}N = C - NH \xrightarrow{0} OH (2.7)$$

Очевидно, відносна стійкість хінолідної структури **В** обумовлена наявністю позитивного заряду на атомі Нітрогену N-арилсульфоніларилімідоїльного залишку. При дії вологи сіль руйнується і хінолідна структура, будучи нестійкою, в результаті прототропного перегрупування перетворюється в бензоїдну з утворенням відповідного 2-галоген-1,4-амінофенолу **2.15**, **2.47** (схема 2.7). При цьому виділяється 1 моль галогеноводню, що було підтверджено експериментальним шляхом – визначалась маса галогеніду срібла при дії нітратом срібла.

У двох випадках вдалося виділити найбільш стійкі інтермедіати **В** – сполуки **2.576,**д (схема 2.8).

2.146,
$$\pi \xrightarrow{+2\mathrm{HCl}} \left[\operatorname{ArSO}_{2}^{\otimes} = \mathrm{C-NH} \xrightarrow{\oplus} \mathrm{O}_{\mathrm{H}} \right] \operatorname{Cl}^{\ominus} \xrightarrow{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}} \operatorname{2.156,}_{\mathcal{A}}$$
(2.8)

Ar = 4-CH₃C₆H₄ (б), 4-BrC₆H₄ (д)

Зняти спектри ЯМР ¹Н сполук **2.576,**д не вдалося, однак IЧ спектри їх були отримані. В них присутній характерний пік поглинання групи С=О в області 1630–1640 см⁻¹ і два піки поглинання в інтервалах 3170–3180 і 3290–3300 см⁻¹, характерні для двох груп NH.

Запропонований спосіб визначення місця входження атому галогену в хіноїдне ядро адекватно описує напрямок приєднання HCl і HBr до хінонімінів різної будови з різними замісниками як біля атому Нітрогену, так і в хіноїдному ядрі і не знаходиться в протиріччі з методом прогнозування з залученням величин окисно-відновних потенціалів.

Гідрохлоруванням сполук **2.58**, **2.60а,6**, **2.62** отримані продукти приєднання **2.59**, **2.61а,6**, **2.63** (схеми 2.9–2.11).



Встановити місце входження атому Хлору при гідрохлоруванні вищенаведених хінонімінів з використанням величин окисно-відновних потенціалів не вдається.

На рисунку 2.3 представлено розподіл зарядів і одноелектронних густин для сполук **2.58**, **2.60а**, **2.62а**, отриманих в результаті розрахунків методом РМЗ.

З рисунку 2.3 видно, що розподіл одноелектронних густин на атомах Карбону хіноїдного ядра дозволяє пояснити різні напрямки приєднання хлору або брому при гідрогалогенуванні. Іон хлору або брому атакує атом Карбону хіноїдного ядра з найбільшим значенням одноелектронної густини на НВМО. Енергії НВМО вишерозглянутих сполук, що отримані методом РМЗ (**2.58**) -1.747, (**2.60a**) -2.241, (**2.62a**) -1.898, (**2.626**) -1.886, близькі за величиною до енергій ВЗМО аніонів СІ⁻ (-3.479) і Вг⁻ (-3.598).

Експериментальні дані по гідрохлоруванню хінонімінів **2.58**, **2.60а**, **2.62а**,**б** знаходятся в повній відповідності до вищенаведених розрахунків.

Отримані результати квантово-хімічних розрахунків і експериментальних даних дозволяють зробити висновок, що метод РМЗ задовільно описує геометрію Nзаміщених *пара*-хінонімінів і дозволяє прогнозувати місце входження атомів Хлору або Брому в реакціях гідрогалогенування N-заміщених *пара*-хінонімінів.

Сполуки	Заряди	Одноелектронні густини (НВМО)
2.58	$\begin{array}{c} Me & -0.1871 \\ \hline \\ PhSO_2 & N & O \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 $	N= N= O
	-0.1293 -0.1339	PhSO _{2 0.1293} 0.1339
2.62a	O_2S -0.1349 O_2S	O_2S $N = O$ O_2S
	-0.0621 -0.1683	0.0615 0.1619
2.62a	$\begin{array}{c c} PhSO_2 & \stackrel{-0.1438}{\longrightarrow} & Me \\ N & \stackrel{-0.0877}{\longrightarrow} & O \\ -0.0877 & Cl \end{array}$	$\begin{array}{c} PhSO_2 & 0.0889 \\ N = & \\ 0.1092 \\ Cl \end{array} \\ \begin{array}{c} Me \\ O \\ O \\ Cl \end{array}$
2.626	$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} -0.0907 & \text{Me} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ PhSO_2 \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ -0.1405 \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ Cl \end{array} \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ Cl \end{array} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.0864 \\ \text{Me} \\ \text{N} = \\ 0.1121 \\ \text{Cl} \end{array}$

Рис.2.3. Заряди і одноелектронні густини для хінонімінів **2.58**, **2.60а**, **2.62а**,**б**, отримані в результаті оптимізації методом РМЗ (стрілками вказано переважне місце атаки нуклеофілом)

2.2. Гідрогалогенування деяких N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів

У зв'язку з тим, що гідрохлорування незаміщених в хіноїдному ядрі N-арил-1,4-бензохінонмоноімінів може перебігати як за схемою 1,4-приєднання, так і 6,3приєднання, вивчено гідрогалогенування N-ароїл- і N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів.

Згідно даних розрахунків методом РМЗ одноелектронні густини атомів C^2 і C^3 (HBMO) в молекулах N-ацетил- і N-ароїл-1,4-бензохінонімінів мають близькі значення (рис.2.2).

Процес гідрогалогенування повинен перебігати переважно за схемою 1,4приєднання – аніон галогену повинен атакувати атом С³ хіноїдного ядра. Не виключається також приєднання галогеноводню за схемою 6,3-приєднання.

N-Ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноіміни **2.65а–е** отримували *in situ* окисненням оксидом срібла (I) 4-аміно-N-ацетил(ароїл)фенолів **2.64а–е** (схема 2.12) в хлороформі. Застосування для цих цілей тетраацетату свинцю призводило до незадовільних результатів. Утворення хінонмоноімінів **2.65а–е** було зафіксовано за допомогою

інфрачервоних спектрів розчинів хінонімінів. В ІЧ спектрах присутні поглинання, характерні для груп C=O, C=N в областях 1640–1660, 1570–1590 см⁻¹ і відсутні полоси, характерні для груп NH, OH в області 3200–3500 см⁻¹.



X = Me (**a**),4-MeOC₆H₄ (**б**), 4-CH₃C₆H₄ (**в**), C₆H₅ (**г**), 4-ClC₆H₄ (**д**), 4-NO₂C₆H₄ (**e**)

Гідрохлорування проводили пропусканням хлороводню через розчини хінонімінів **2.65а–е** в хлороформі. Продукти реакції відфільтровували і аналізували за допомогою ЯМР-спектроскопії без будь-якої додаткової очистки. Ідентифікація продуктів реакції проведена зустрічним синтезом – реакцією 4-аміно-2-хлорфенолу **2.68** і 4-аміно-3-хлорфенолу **2.69** з ацетил(ароїл)хлоридами – отримані 4-аміно-N-ацетил(ароїл)-2-хлорфеноли **2.66а–е** і 4-аміно-N-ацетил(ароїл)-3-хлорфеноли **2.67а–е** (схема 2.12).

Аналіз спектрів ЯМР ¹Н реакційних сумішів гідрохлорування хінонімінів **2.65а–е** показав, що в них містяться продукти 1,4-приєднання – 4-амінофеноли **2.66а–е** з домішкою амінофенолів **2.64а–е** і продуктів гідролізу, а продукти 6,3-приєднання – амінофеноли **2.67а–е** виявлені не були (схема 2.12).

З метою дослідження механізму гідрохлорування виконані більш точні неемпіричні квантово-хімічні розрахунки методом DFT (B3LYP) з використанням базисного набору 6-31+G(d) для хінонмоноімінів **2.65а,г** і можливих перехідних станів, які можуть утворюватися при гідрохлоруванні.

На підставі даних робіт [308, 202] можна зробити висновок, що гідрогалогенування N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів може відбуватися з проміжним утворенням аніон-радикальних, радикальних або протонованих частинок.

Хлороводень не схильний до утворення радикальних частинок [310], тому гідрохлорування, найімовірніше, відбувається шляхом протонування вихідного хінонмоноіміну. На підставі розрахункових даних, на першому етапі гідрохлорування відбувається протонування вихідного хінонмоноіміну, причому в залежності від властивостей замісника біля атому Нітрогену воно може здійснюватися як за атомом Нітрогену, так і за атомом Оксигену [202]. Згідно з розрахунками в разі N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів **2.65а–е** прото-

нування за атомом Нітрогену є більш вигідним (схема 2.13), ніж за атомом Оксигену. Енергії протонованих форм Γ хінонмоноімінів **2.65а,** Γ становить відповідно -514,58628, -706,34282 ат.од., протонованих форм Λ хінонмоноіміну **2.65а,** Γ – -514,57866, і -706,32120 ат.од. Тобто для хінонмоноіміну **2.65а** енергія перехідного стану Γ менше енергії протонованої форми за атомом Оксигену Λ на 20 к Λ ж/моль, а для хінонмоноіміну **2.65** Γ – на 56,8 к Λ ж/моль. Відповідно, протонована форма Λ не утворюється.



На другому етапі до проміжного катіону Г приєднується аніон хлору. Згідно з розрахунками енергії можливих перехідних структур E, **Ж**, **3**, I з урахуванням просторового положення групи C=O по відношенню до ядра склали (X=Me): (E) – -975,06881, (**Ж**) – -975,06827, (**3**) – -975,01035, (**I**) – -974,98688 ат.од. и (X=Ph) (E) – -1166,81199, (**Ж**) – -1166,81139, (**3**) – -1166,75576, (**I**) – -1166,73110 ат.од. Тобто, з енергетичної точки зору більш вигідними є структури E, **Ж** (схема 2.13), енергія яких практично однакова [різниця становить 1,4 кДж/моль (X=Me) і 1,6 кДж/моль (X=Ph)], в той час, як єнергія структури **3** більше енергії структури **Ж** на 152,1 кДж/моль (X=Me), 140,6 кДж/моль (X=Me), 212,4 кДж/моль (X=Ph).

Таким чином, при гідрохлоруванні N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів спочатку відбувається протонування більш основного атому Нітрогену, а потім приєднання аніону хлору в *орто*-положення до карбонільного атому Карбону. Приєднання аніону хлору в *орто*-положення до імінного атому Карбону є енергетично невигідним, тому при гідрохлоруванні N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів утворюються тільки продукти 1,4-приєднання.

N-Ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноіміни, що містять одну метильну групу в хіноїдному ядрі, є більш стійкими в порівнянні з незаміщеними в хіноїдному ядрі ацетил(ароїл)похідними за рахунок зниження їх ОВП [289]. Завдяки наявності в хіноїдному ядрі вільного С=С зв'язку, виключається вплив стеричного фактору на процес приєднання галогенід-аніону до атому Карбону даного зв'язку.

N-Ацетил(ароїл)-2-метил-1,4-бензохінонмоноіміни **2.71а**–е, N-ацетил(ароїл)-3метил-1,4-бензохінонмоноіміни **2.73а**–е були отримані окисненням відповідних 4аміно-N-ацетил(ароїл)-2(3)-метилфенолів **2.70а–е, 2.72а–е**. У кристалічному вигляді вдалося виділити хінонмоноіміни **2.71д,е, 2.73а–в,д**. Утворення хінонмоноімінів **2.71а–г, 2.73г** доведено за допомогою ІЧ спектроскопії.

від Сліл зазначити. що на відміну N-арилсульфоніл-2-метил-1,4бензохінонмоноімінів [312], що існують в розчинах у вигляді двох ізомерів, в спектрах ЯМР¹Н N-ароїл-2-метил-1,4-бензохінонмоноімінів **2.71**д,е присутній олин набір сигналів. Раніше встановлено. N-ароїл-1.4-бензотільки ЩО хінонмоноіміни мають менше значення бар'єру Z.E-ізомеризації ($\Delta G \neq 298 K = 44-46$ кДж/моль) [312], ніж арилсульфонілпохідні ($\Delta G \neq 298K = 65-80$ кДж/моль) [314]. У зв'язку з цим в розчинах сполук 2.71а-е вже при кімнатній температурі спостерігається швидкий процес Z, E-ізомеризації, спектри ЯМР¹Н містять тільки один набір сигналів.

Гідрохлорування хінонмоноімінів **2.71а–е, 2.73а–е** здійснювали газоподібним хлороводнем в хлороформі, гідробромування – в етановій кислоті додаванням еквімолярної кількості 40%-ної бромистоводневої кислоти. У зв'язку з тим, що хінонмоноіміни **2.71а–г, 2.73г** в кристалічному вигляді виділити не вдалося, їх гідрохлорування проводили без виділення з реакційного розчину відразу після окиснення відповідних амінофенолів **2.70а–г, 2.72г** оксидом срібла (І) в хлороформі, а гідробромування – після окиснення тетраацетатом свинцю в етановій кислоті.

Експеримент показав, що при гідрогалогенуванні хінонмоноімінів **2.71а–е** утворюються тільки продукти 1,4-приєднання – 4-аміно-N-ацетил(ароїл)-2-метил-6галогенфеноли **2.74а–е, 2.756–е** (схема 2.14) продуктів 6,3-приєднання виявлено не було. Слід зазначити, що в результаті гідробромування N-ацетил-2-метил-1,4бензохінонмоноіміну **2.71а** виділені тільки продукти гідролізу. В спектрах ЯМР ¹Н сполук **2.74а–е, 2.756–е** присутні два характерних дублети з *мета*-константою спінспінової взаємодії, які відповідають атомам H³ і H⁵ і мають хімічні зсуви δ 7.43–7.48 і 7.71–7.86 м.ч. відповідно.



 $X = Me (a), 4-MeOC_{6}H_{4} (6), 4-MeC_{6}H_{4} (B), C_{6}H_{5} (\Gamma), 4-BrC_{6}H_{4} (\mu), 4-NO_{2}C_{6}H_{4} (e);$ Hlg = Cl (2.74, 2.76), Br (2.75, 2.77)

З метою підтвердження будови амінофенолів 2.74а–е, 2.756–е, вони були окиснені тетраацетатом свинцю в етановій кислоті до відповідних хінонмоноімінів 2.766–е, 2.77д,е. Хінонмоноіміни 2.76а, 2.77а–г також як і вихідні хінонмоноіміни 2.71а–г виділити в кристалічному вигляді не вдалося. В спектрах ЯМР ¹Н хінонмоноімінів 2.766–е, 2.77д,е присутній сигнал атому H³ у вигляді квадруплету в області δ 6.92 і 6.89 м.ч. і сигнал атому H⁵ у вигляді дублету з *мета*-константою спін-спінової взаємодії в області δ 7.25 і 7.52 м.ч., що підтверджує їх будову.

При гідрогалогенуванні хінонмоноімінів **2.73а–е** отримано 2 ізомерних продукти: 4-аміно-N-ацетил(ароїл)-6-галоген-3-метилфеноли **2.78а-е**, **2.796–е** і 4аміно-N-ацетил(ароїл)-2-галоген-3-метилфеноли **2.80а–е**, **2.816–е**, що також утворюються за схемою 1,4-приєднання (схема 2.15). Продукти реакції без попереднього очищення аналізувалися за допомогою спектрів ЯМР ¹Н. В спектрах ЯМР ¹Н амінофенолів **2.78а-е**, **2.796–е** присутні два синглетних сигнали атомів H² і H⁵ в областях δ 6.85 і 7.27 м.ч. відповідно. Для спектрів ЯМР ¹Н амінофенолів **2.80а–е**, **2.816–е** характерна наявність двох дублетів з *орто*-константами спін-спінової взаємодії та хімічними зсувами δ 6.83 і 7.04 м.ч., відповідні атомам H⁶ і H⁵. В результаті гідробромування N-ацетил-3-метил-1,4-бензохінонмоноіміну **2.73а** був виділений також 4-аміно-N-ацетил-2,6-дибром-3-метилфенол **2.82** (схема 2.15).



X = Me (a), 4-MeOC₆H₄ (**6**), 4-MeC₆H₄ (**B**), C₆H₅ (**r**), 4-ClC₆H₄ (**д**), 4-NO₂C₆H₄ (**e**); Hlg = Cl (2.78, 2.80), Br (2.79, 2.81).

Аналіз спектрів ЯМР ¹Н продуктів реакції показав, що майже у всіх випадках в суміші переважають 4-аміно-N-ацетил(ароїл)-6-галоген-3-метилфенол **2.78а–е**, **2.796–е** (таблиця 2.3), причому при гідробромуванні вміст другого ізомеру – 4аміно-N-ацетил(ароїл)-2-бром-3-метилфенолів **2.81в**–е більше, ніж при гідрохлоруванні, особливо в разі N-4-нітробензоїл-3-метил-1,4-бензохінонмоноіміну **2.73е**. Це свідчить про те, що стеричний фактор (наявність групи Me біля C=C зв'язку хіноїдного ядра) не грає визначальної ролі при гідрогалогенуванні N-ароїл-3-метил-1,4-бензохінонмоноімінів **2.73а-е**. В іншому випадку при гідробромуванні хінонмоноімінів **2.73а–е** вміст амінофенолів **2.816-е** в суміші мав би бути меншим, ніж в разі їх гідрохлорування через стеричний вплив метильної групи в положенні 3 хіноїдного ядра і більшого об'єму атому Брому.

Таблиця 2.3

Хіноніміни	Вміст ізомерів, %					
	продуктів гідро	хлорування	продуктів гідробромування			
	2.78	2.80	2.79	2.81		
2.73a	70	30	-	-		
2.736	80	20	90	10		
2.73в	73	27	65	35		
2.73г	75	25	74	26		
2.73д	77	23	59	41		
2.73e	70	30	48	52		

Вміст продуктів гідрогалогенування N-ацетил (ароїл)-3-метил-1,4бензохінонмоноімінів **2.73а–е**

З метою коректного порівняння процесів гідрохлорування і гідробромування хінонмоноімінів **2.73а–е**, так як вони проводилися при різних умовах, проведено також гідрохлорування даних хінонмоноімінів водним розчином хлороводню в етановій кислоті. Продукти реакції без попереднього очищення аналізувалися за допомогою спектрів ЯМР ¹Н. Співвідношення отриманих ізомерів в межах похибки експерименту, залишилося таким же, як і в разі гідрохлорування газоподібним хлороводнем в хлороформі, тобто природа розчинника істотно не впливає на процес гідрохлорування.

Різне співвідношення ізомерів серед продуктів гідрохлорування і гідробромування N-ацил(ароїл)-3-метил-1,4-бензохінонмоноімінів можна пояснити перебігом процесу гідрогалогенування за двома напрямками.

При гідрохлоруванні хінонмоноімінів **2.73а–е** на початковій стадії відбувається протонування вихідних хінонмоноімінів як і в випадку незаміщених в хіноїдному ядрі N-ацил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів **2.65а–е** (схема 2.16, шлях *а*). Перехідний стан, що утворюється при цьому, можна зобразити у вигляді двох граничних структур **К** і Л. Дані квантово-хімічних розрахунків, показують, що структура **К** є більш вигіднішою – в ній заряд на атомі C^6 є більш позитивним [+0,010 (X=Me), -0,058 (X=Ph)], ніж на атомі C^2 [-0,815 (X=Me), -0,360 (X=Ph)].



X = Me, Ph, Hlg = Cl, Br

Наступне приєднання аніону хлору може йти за двома напрямками – в положення 2 або 6 ядра, так як енергії перехідних станів **M** і **H** є практично однаковими – різниця в їх енергіях становить всього 1,4 кДж/моль (X=Me), 4,2 кДж/моль (X=Ph). Приєднання аніону хлору в положення 5 є енергетично невигідним – енергія даної структури перевищує енергію перехідного стану **M** на 215,1 кДж/моль (X=Me), 177,1 кДж/моль (X=Ph), відповідно.

Оскільки енергії перехідних станів **M** і **H** є практично однаковими, а в протонованій формі більш позитивним є атом C^6 , приєднання аніону хлору переважно відбувається в положення 6 з утворенням амінофенолів **2.78** (схема 2.16). Таким чином, гідрохлорування N-ацетил(ароїл)-3-метил-1,4-бензохінонмоноімінів відбувається за іонним механізмом з зарядовим контролем.

Слід зазначити, що гідрогалогенування хінонмоноімінів **2.73а–е** проводили при кімнатній температурі на повітрі. Як вже зазначалося вище, хлороводень не окиснюється киснем повітря, а бромоводень в цих умовах легко утворює радикальні частинки [310]. N-ароїл-1,4-бензохінонмоноіміни мають найбільш високі значення ОВП з усіх відомих хінонмоноімінів [245], завдяки чому вони значно легше відновлюються і утворюють аніон-радикальні частинки. В ряду хінонмоноімінів **2.736 – 2.73в – 2.73г – 2.73д – 2.73е,** зі зниженням донорних і збільшенням акцепторних властивостей замісника в *пара*-положенні арильного фрагменту, ОВП хінонмоноімінів повинен збільшуватися [128], що повинно призводити до більш легкого утворення аніон-радикальних частинок. У цьому ж ряду відповідно до експерименту збільшується вміст ізомеру **2.81** (схема 2.16, шлях б), що утворюється при гідробромуванні. В разі ж гідрохлорування процентний вміст відповідного ізомеру **2.80** змінюється в незначній мірі.

На підставі експериментальних даних і квантово-хімічних розрахунків можна зробити висновок, що гідробромування хінонмоноімінів **2.73а–е** відбувається одночасно за іонним (схема 2.16, шлях *a*) і за радикальним (схема 2.16, шлях *б*) механізмами.

В разі іонного механізму як і при гідрохлоруванні на першому етапі відбувається протонування вихідного хінонмоноіміну за атомом Нітрогену, а потім приєднання аніону брому. Енергетично вигідними так само є положення 2 і 6 ядра – енергії перехідних станів **M** і **H** – практично однакові, відмінність складає всього лише 0,13 кДж/моль (X=Me), 2,15 кДж/моль (X=Ph). Енергія перехідного стану з входженням аніону брому в положення 5 перевищує енергію перехідного стану **M** на 189,24 кДж/моль (X=Me), 129,4 кДж/моль (X=Ph). Таким чином, якби гідробромування відбувалось тільки за іонним механізмом, то у всіх випадках, як і при гідрохлоруванні, основним продуктом повинен був бути амінофенол **2.79**, що суперечить експерименту.

При радикальному механізмі на першому етапі в результаті одноелектронного переносу і протонування за атомом Нітрогену утворюється радикальна частка вихідного хінонмоноіміну, граничні структури якої можна представити у вигляді структур **O** і **II** (схема 2.16, шлях δ). Згідно з даними розрахунків структура **O** є більш вигіднішою, причому густина локалізації частково вільної НВМО більше на атомі C² [0,228 (X=Me), 0,347 (X=Ph)], ніж на атомі C⁶ [0,140 (X=Me), 0,260 (X=Ph)]. Відповідно, подальше приєднання радикальної частинки Br[•] відбувається переважно в положення 2 в умовах орбітального контролю – частково вільна НВМО радикальної частинки хінонмоноіміну взаємодіє з частково заповненою ВЗМО радикалу брому. В результаті утворюється перехідна структура **H**, яка, в свою чергу, перетворюється в амінофенол **2.81**.

Найбільш стійкими представниками N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів є хінонмоноіміни з двома алкільними замісниками в хіноїдному ядрі. Гідрогалогенування 2,5-діалкіл-N-ароїл-1,4-бензохінонмоноімінів досліджено раніше – виявлені тільки продукти 1,4-приєднання [340], гідрогалогенування 2,5діалкіл-N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів раніше не досліджувалося. 2,5-Діалкіл-N-ацетил-1,4-бензохінонмоноіміни **2.84а**–в отримані окисненням відповідних амінофенолів **2.83а–в** оксидом срібла в хлороформі (схема 2.17).

Гідрохлорування 2,5-діалкіл-N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів **2.84а–в** проводили газоподібним хлороводнем в хлороформі, гідробромування – в етановій кислоті додаванням еквімолярної кількості 40%-ної бромистоводневої кислоти. Продукти реакції аналізували методом ЯМР-спектроскопії без попереднього очищення.



 $R^{1} = R^{2} = Me(a), R^{1} = Pr-i, R^{2} = Me(6), R^{1} = Me, R^{2} = Pr-i(B), Hlg = Cl(2.85, 2.87), Br(2.86, 2.88)$

Встановлено, що у всіх випадках утворюються тільки продукти 1,4-приєднання – 2,5-діалкіл-4-аміно-N-ацетил-6-галогенфеноли **2.85а–в**, **2.86а–в**. Будову продуктів приєднання встановлено після окиснення оксидом срібла (І) в хлороформі до відповідних 2,5-діалкіл-N-ацетил-6-галоген-1,4-бензохінонмоноімінів **2.87а–в**, **2.88а–в**, так як спектри останніх є більш інформативними.

В спектрах ЯМР ¹Н хінонмоноімінів **2.87а, 2.88а** присутні квадруплетний сигнал атому H^3 з хімічним зсувом δ 6.71 і 6.69 м.ч., дублетний сигнал атомів Гідрогену групи 2-Ме з хімічним зсувом δ 2.08 і 2.09 м.ч. і два синглетних сигналу атомів Гідрогену груп 5-Ме і МеСО. Для спектрів ЯМР ¹Н хінонмоноімінів **2.876, 2.886** характерною є наявність синглетних сигналів атомів Гідрогену груп 3-Ме і МеСО і дублетного сигналу атому H^5 в області δ 6.52 і 6.58 м.ч. В спектрах хінонмоноімінів **2.87в, 2.88в** присутній квадруплет атому H^3 з хімічним зсувом δ 6.66 і 6.64 м.ч., дублет атомів Гідрогену групи 2-Ме (δ 2.05 і 2.07 м.ч.), синглетний сигнал атомів Гідрогену групи МеСО (δ 2.31 м.ч.). Характер розглянутих спектрів однозначно підтверджує запропоновану будову хінонмоноімінів **2.87а–в.**

Таким чином, встановлено, що гідрогалогенування N-ацетил(ароїл)-1,4бензохінонмоноімінів незалежно від замісників в хіноїдному ядрі відбувається тільки за схемою 1,4-приєднання. Гідрохлорування відбувається за іонним механізму, а гідробромування – одночасно за іонним і радикальним.

РОЗДІЛ З. ГАЛОГЕНУВАННЯ АЛКІЛЗАМІЩЕНИХ В ХІНОЇДНОМУ ЯДРІ N-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,4-БЕНЗОХІНОНМОНОІМІНІВ І ЇХ ВІДНОВЛЕНИХ ФОРМ

При галогенуванні N-ацил-1,4-хінонімінів (ацил – ArSO₂, ArCO) і їх відновлених форм – N-ацил-1,4-аміно(фенолів)нафтолів утворюється широкий спектр галогенованих продуктів від моногалогензаміщених 1,4-аміно(фенолів)нафтолів і 1,4-хінонімінів до тетрагалогензаміщених, крім того, утворюються циклогексенові «напівхіноїдні» сполуки різного ступеню галогенування від N-ациліміно-2,3дихлор-2-циклогексен-1-онів до N-ациліміно-2,2,3,3,5,6-гексахлор-2-циклогексен-1онів. Все це різноманіття продуктів галогенування є результатом наступних процесів:

 – електрофільного заміщення атому Гідрогену в бензольному кільці *пара*аміно(фенолу)нафтолу або *пара*-хіноніміну (S_{EAr}) з утворенням монохлорпохідних; процес є найбільш характерним для бромування;

– окиснення N-заміщених *пара*-аміно(фенолів)нафтолів з утворенням *пара*хінонімінів. В процесі визначальну роль має співвідношення величин окисновідновних потенціалів хінонімінів і галогенів;

 приєднання молекули галогену за C=C зв'язком хіноїдного ядра з утворенням циклогексенових структур;

 приєднання молекули галогеноводню, що утворюється в процесі електрофільного заміщення або окиснення *пара*-аміно(фенолів)нафтолів, до *пара*хінонімінів;

 дегідрогалогенування циклогексенових структур з відновленням хінонімінної структури;

 прототропного перегрупування циклогексенових структур з відновленням бензоїдного ядра.

Залежно від природи галогену, ацильного залишку і розчинника можливі різні поєднання перерахованих вище процесів.

На будові продуктів галогенування позначається регіоспецифічність процесу галогенування і регіоселективність процесу дегідрогалогенування.

Істотним чинником, що впливає на подальше перетворення циклогексенових структур, що утворюються, є їх стійкість (див. розділ 4).

Галогенування N-арилсульфоніл-, N-ароїл- і N-[N-арилсульфонілбензімідоїл]-1,4-бензохінонмоноімінів без замісників в хіноїдному ядрі і їх відновлених форм докладно досліджено раніше [180, 276, 231, 327–346]. Однак залишалися нез'ясованими процеси, що перебігають на початкових стадіях галогенування. Особливий інтерес представляє галогенування алкілзаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів з метою з'ясування впливу замісників і їх об'ємів на процес галогенування.

3.1. Хлорування незаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4бензохінонмоноімінів і їх відновлених форм

У роботах [69, 327, 328] передбачалося, що при галогенуванні незаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів послідовно відбувається приєднання молекули галогену до С=С зв'язку хіноїдного ядра, дегідрогалогенування, приєднання наступної молекули Hlg₂, дегідрогалогенування і т.д. При бромуванні були отримані продукти приєднання однієї молекули брому до вихідного *пара*-хіноніміну – 4-арилсульфоніліміно-5,6-дибром-2-циклогексен-1-они [328], під час хлорування дослідження процесів на початковій стадії, тобто, при співвідношенні хінонімін–хлор (1:1,1:2), не проводилося. Наявність будь-яких перегрупувань не розглядалася [69].

З метою уточнення процесів, що перебігають на початкових стадіях хлорування *пара*-хінонімінів і *пара*-амінофенолів, виконано хлорування ряду сполук газоподібним хлором при співвідношеннях вихідна речовина–хлор (1:1, 1:2, 1:3) в хлороформі, етановій кислоті, суміші ДМФА–CH₃CO₂H (1:5).

Хлорування N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів **3.5** при співвідношеннях вихідна речовина–хлор (1:1,1:2) призводить до важкоаналізуємої суміші продуктів. Встановлено, що серед продуктів присутні амінофеноли, що містять один (**3.6а,б**), два (**3.7а,б**) і три (**3.2а,б**) атоми Хлору (схема 3.1). Для амінофенолів **3.7** з двома атомами Хлору орієнтацію атомів Хлору встановити не вдалося, з огляду на дуже складні спектри ЯМР ¹Н отриманих сумішів.



Експеримент показав, що під час хлорування N-арилсульфоніл-1,4-хінонімінів 3.1а,6 при співвідношенні вихідна речовина-хлор (1:2,1:3) у всіх перерахованих розчинниках основними продуктами E N-арилсульфоніл-2,3,6-трихлор-1,4амінофеноли 3.2а, б. При співвідношенні (1:1) найчастіше утворюються масла, які не вдається закристалізувати. Це пояснюється утворенням сумішей продуктів. При хлоруванні *пара*-хіноніміну **3.1а** з співвідношенням вихідна речовина-хлор (1:1) в хлороформі і етановій кислоті вдалося виділити індивідуальну сполуку амінофенол 3.3а, що містить два атоми Хлору в положеннях 2 і 3 хіноїдного ядра. Його будову визначено після окиснення тетраацетатом свинцю до хіноніміну 3.4а за допомогою спектру ЯМР¹Н (таблиця В.2) і за даними елементного аналізу. Сигнали атомів Гідрогену H^5 і H^6 в спектрі ЯМР ¹Н представлені у вигляді дублета дублетів і мають характерну для віцинальних протонів орто-константу КССВ Ј_{нн} 10,4 Гц. В результаті встановлено, що ця сполука має два атоми хлору в положеннях 2 і 3 хіноїдного ядра.

Утворення N-фенілсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-амінофенолу 3.3а можна пояснити тільки прототропним перегрупуванням циклогексенової структури А, що утворюється після приєднання однієї молекули хлору (схема 3.2). Пояснити утворення амінофенолу 3.3а послідовним приєднанням молекули хлору з наступним відщепленням HCl, а потім приєднанням HCl не можна, так як отриманий амінофенол містив би атоми Хлору в положеннях 2 і 6 бензольного кільця. Можливість подібного прототропного перегрупування передбачалася при галогенуванні моногалогенпохідних N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів за вільним С=С зв'язком хіноїдного ядра з утворенням сполуки, аналогічній структурі А. Остання була виділена, але через швидке прототропне перегрупування з перетворенням в 2,3,6-тригалоген-1,4-амінофенол, отримати її спектральні характеристики автору не вдалося [72].



Хлоруванням N-арилсульфоніл-2-хлор-1,4-бензохінонімінів **3.9а,6** і N-арилсульфоніл-2-хлор-1,4-амінофенолів **3.6а,6** при співвідношеннях вихідна речовина – хлор (1:1, 1:2, 1:3) підтверджені дані, що отримані раніше [69, 327], – основними продуктами реакції є амінофеноли **3.2а,6** і N-арилсульфоніл-2,3,5-трихлор-1,4бензохіноніміни **3.8а,6**, що містять по три атоми Хлору (схема 3.3). Майже в кожному експерименті при співвідношенні реагентів (1:1) в незначній кількості присутні передбачувані циклогексенові структури **A**. Але лише під час хлорування N-тозил-2-хлор-1,4-бензохіноніміну **3.96** в етановій кислоті при співвідношенні вихідна речовина–хлор (1:1) вдалося виділити 4-тозиліміно-2,5,6-трихлор-2циклогексен-1-он **3.106** в індивідуальному вигляді. Згідно з даними спектра ЯМР ¹Н в розчині він існує у вигляді суміші *Z,Е*-ізомерів, оскільки в спектрі присутні два однакових набори сигналів.



Сполука **3.106** є нестійкою і при зберіганні протягом кількох тижнів перетворюється в N-тозил-2,5,6-трихлор-1,4-амінофенол **3.26** (схема 3.4). Даний процес є доказом наявності прототропного перегрупування на початковій стадії хлорування *пара*-хінонімінів.



Таким чином, хлорування *пара*-хінонімінів **3.1, 3.9** і амінофенолів **3.5, 3.6** показало, що основним процесом, що відбувається під час хлорування даних сполук, є приєднання молекули Cl_2 за зв'язком C=C хіноїдного ядра з подальшим прототропним перегрупуванням. Раніше в роботах [69, 327] можливість будь-яких перегрупувань під час хлорування незаміщених в хіноїдному ядрі *пара*-хінонімінів не розглядалася.

3.2. Галогенування N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохінонмоноімінів і їх відновлених форм

В якості першого об'єкту дослідження серед алкілзаміщених *пара*-хінонмоноімінів обрані N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохінонмоноіміни **3.11**, які існують у вигляді *E*-ізомерів по відношенню до зв'язку C=C, що містить групу CH₃.

Галогенування хінонімінів **3.11а–в** і N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-амінофенолів **3.12а–в** здійснювали хлором і бромом в CHCl₃, CH₃CO₂H, ДМФА–CH₃CO₂H (1: 5), ДМФА, при різних температурах і різних співвідношеннях вихідна речовина – галоген.

При хлоруванні сполук **3.11а–в** у всіх розчинниках і при будь-яких співвідношеннях вихідна речовина–хлор отримані стійкі 4-арилсульфоніліміно-3-метил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-они **3.13а–в** (схема 3.5).

Процес бромування хінонімінів 3.11а-в більшою мірою залежить від природи розчинника – відповідні 4-арилсульфоніліміно-3-метил-5,6-дибром-2-циклогексен-1-они 3.14а, в отримані тільки в суміші ДМФА-СН₃СО₂Н (1:5). При бромуванні хінонімінів 3.11а-в в етановій кислоті при співвідношенні вихідна речовина-бром 1:1 і в хлороформі при їх будь-якому співвідношенні отримані тільки Nарилсульфоніл-3-метил-2,6-дибром-1,4-амінофеноли 3.20а-в. В етановій кислоті вихідної 0.2 моль/л і співвідношенні концентрації сполуки вихілна при речовина-бром (1:8) отримані N-арилсульфоніл-3-метил-2,6-дибром-1,4-бензохінонв суміші з 4-арилсульфоніліміно-3-метил-2,5,6,6-тетрабром-2іміни 3.21а-в циклогексен-1-онами 3.23а-в. В індивідуальному вигляді сполуки 3.21 отримані окисненням амінофенолів 3.20, а сполуки 3.23 – бромуванням амінофенолів 3.20 і хінонімінів 3.21 (схема 3.5).

Таким чином, при галогенуванні хінонімінів **3.11а–в** приєднання першої молекули галогену відбувається регіоспецифічно тільки за вільним зв'язком C⁵=C⁶ хіноїдного ядра, як і у відповідних естерів *пара*-хіноноксимів [347, 348].

Розрахунки, виконані методом РМЗ, показують, що як і у відповідних естерів *пара*-хінонмонооксимів, вільний *сін*-зв'язок $C^5=C^6$ в хіноніміні **3.11а** є менш поляризованим, ніж зв'язок $C^2=C^3$, що має замісника CH₃ (q(C^2)= -0,179, q(C^3)= -0,0361, q(C^5)= -0,139, q(C^6)= -0,138; $\Delta q(C^2=C^3)=0,143 > \Delta q(C^5=C^6)=0,001$). Тобто по відношенню до галогенів у хінонімінів **3.11** активнішим є зв'язок $C^5=C^6$. Він же є і більш доступним в просторовому відношенні. Таким чином, при галогенуванні хінонімінів **3.11** обидва чинники, і електронний, і просторовий, діють в одному напрямку, і приєднання галогенів, як і слід було очікувати, відбувається строго регіоспецифічно.



 $Ar = C_6H_5 (a), 4-CH_3C_6H_4 (b), 3-NO_2C_6H_4 (b)$ HIg = CI (3.13, 3.15, 3.17, 3.19, 3.22), Br (3.14, 3.16, 3.18, 3.20, 3.21, 3.23)

При хлоруванні амінофенолів **3.12а–в** (схема 3.5) в хлороформі і етановій кислоті при співвідношенні вихідна речовина – хлор (1:1) і концентрації вихідного амінофенолу 1–1,5 моль/л отримані N-арилсульфоніл-3-метил-2-хлор-1,4-амінофеноли **3.15а–в**. При зменшенні концентрації амінофенолу **3.12** до 0,5–0,6 моль/л виділені N-арилсульфоніл-3-метил-6-хлор-1,4-амінофеноли **3.17а,в** і N-арилсульфоніл-3-метил-2,6-дихлор-1,4-амінофеноли **3.19а–в**. При хлоруванні в суміші

ДМФА-СН₃СО₂Н (1:5) при концентрації вихідного амінофенолу 1-1,5 моль/л отримані тільки амінофеноли 3.19а-в. В індивідуальному вигляді виділені сполуки 3.15а, 3.17а, в. 3.19а-в. Амінофеноли 3.156, в отримані тільки в суміші з 3.19б,в. збільшенні амінофенолами 3.17б,в, При співвідношення вихілна речовина-хлор до (1:2) - (1:3) отримані 4-арилсульфоніліміно-3-метил-2,5,6,6тетрахлор-2-циклогексен-1-они **3.22а,б**. Хінонімін з трьома атомами Хлору – N-(4толілсульфоніл)-3-метил-2,5,6-трихлор-1,4-бензохінонімін **3.246** в індивідуальному вигляді виділено тільки під час хлорування тозилпохідного 3.126. Аналіз сумішей проводився після їх окиснення тетраацетатом свинцю до хінонімінів, так як спектри ЯМР ¹Н *пара*-хінонмоноімінів є більш інформативними (таблиця В.2).

При бромуванні амінофенолів **3.12а–в** (схема 3.5) отримані наступні продукти: N-фенілсульфоніл-2-бром- **3.16а**, N-фенілсульфоніл-6-бром-3-метил-1,4-амінофенол **3.18а**, N-арилсульфоніл-2,6-дибром-3-метил-1,4-амінофеноли **3.20а–в**, Nарилсульфоніл-2,6-дибром-3-метил-1,4-бензохінонмоноіміни **3.21а–в** і 4-арилсульфоніліміно-2,5,6,6-тетрабром-3-метил-2-циклогексен-1-они **3.23а,6**. В індивідуальному вигляді виділені сполуки **3.20а–в**, **3.21а–в**, **3.23а,6**. Амінофенол **3.16а** виділено тільки в суміші з амінофенолами **3.18**, **3.20**. Аналіз сумішей проводився після окиснення продуктів бромування, в результаті якого були отримані відповідні хіноніміни **3.20**, **3.21** і N-фенілсульфоніл-2-бром-3-метил-1,4-бензохінонмоноімін **3.28а** (таблиця В.2).

Склад і будова знов отриманих сполук доведені даними елементного аналізу (таблиця А.2), вивченням ІЧ спектрів і спектрів ЯМР ¹Н (таблиця В.1) та ¹³С (таблиця Г.2). Згідно з даними ІЧ спектроскопії сполуки циклогексенових структур **3.13, 3.14, 3.22, 3.23** мають характерний пік поглинання групи С=О в області 1688–1725 см⁻¹, а хіноніміни **3.21, 3.24, 3.25, 3.26, 3.27** – в області 1660–1683 см⁻¹.

Таким чином, при галогенуванні амінофенолів **3.12а–в** і хінонімінів **3.11а–в** отримані різні набори сполук. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що утворення амінофенолів **3.15–3.18** з N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-амінофенолів **3.12а–в** не можна пояснити послідовними процесами: окиснення – приєднання Hlg₂ – відщеплення HHlg. Ймовірно, вони утворені в результаті послідовних процесів: окиснення – приєднання HHlg.

З метою підтвердження даного припущення виконано гідрогалогенування хінонімінів **3.11а–в**. Гідрохлорування здійснювали газоподібним HCl в середовищі хлороформу, гідробромування – 40% водним розчином HBr в етановій кислоті. Основним продуктом приєднання першої молекули HHlg є амінофеноли **3.17а–в**, **3.18а–в** (схема 3.6). Після окиснення амінофенолів **3.17а–в**, **3.18а–в** тетраацетатом свинцю до N-арилсульфоніл-3-метил-6-хлор-1,4-бензохінонімінів **3.25а–в** і N-арилсульфоніл-3-метил-6-бром-1,4-бензохінонімінів **3.26а–в**, відповідно, і подальшого гідрогалогенування, друга молекула HHlg приєднується до останніх з входженням атому галогену в положення 2 хіноїдного ядра з утворенням амінофенолів **3.19а–в**, **3.20а–в**. При окисненні амінофенолів **3.19а–в**, **3.20а–в** утворюються N-арилсульфоніл-3-метил-2,6-дихлор-1,4-бензохіноніміни **3.27а–в** і хіноніміни **3.21а–в**, відповідно.



Таким чином, підтверджено припущення, згідно з яким утворення амінофенолів **3.17**, **3.18** при галогенуванні сполук **3.12а–в** пояснено ланцюжком: окиснення – приєднання HHlg, а амінофенолів **3.19–3.20** – ланцюжком: окиснення – приєднання Hlg₂ – відщеплення HHlg – приєднання HHlg.

Утворення N-арилсульфоніл-2-галоген-3-метил-1,4-амінофенолів **3.15–3.16** з N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-амінофенолів **3.12а–в** жодною з вищенаведених схем пояснити не можна. Найімовірніше, вони утворюються електрофільним заміщенням атому Гідрогену в положенні 2 на галоген, тобто в *мета*-положенні по відношенню до найбільш електроноакцепторної групи ArSO₂NH і в *орто*-положенні по відношенню до електронодонорної групи CH₃.

Розрахунки, виконані методом РМЗ, підтверджують це припущення.

H₃C -0.174 PhSO₂NH - OH -0.023 -0.103 -0.103 Атом Карбону C² в ядрі амінофенолу **3.12** має найбільший частковий негативний заряд, завдяки чому швидкість електрофільного заміщення в даному випадку буде вищою за рахунок утворення більш стабільного σ-комплексу. Таким чином, при галогенуванні амінофенолів **3.12а–в** можливий перебіг відразу декількох процесів: електрофільне заміщення, окиснення – приєднання HHlg, окиснення – приєднання Hlg₂ – дегідрогалогенування. Переважання того чи іншого напрямку залежить від умов проведення експерименту (розчинник, співвідношення вихідна речовина – галоген).

3.3. Галогенування N-арилсульфоніл-2-метил-1,4-бензохінонмоноімінів і їх відновлених форм

Згідно даних спектрів ЯМР ¹Н, N-арилсульфоніл-2-метил-1,4-бензохіноніміни **3.29а,6** на відміну від N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохінонімінів **3.11** існують в розчинах у вигляді *Z*- і *E*-ізомерів (таблиця В.3). При цьому в результаті низького барьеру інверсії атому Нітрогену в розчинах цих сполук при комнатній температурі спостерігається процес *Z*,*E*-ізомеризації [349, 350].

Хлорування хінонімінів **3.29а,6** здійснювали хлором в CHCl₃, CH₃CO₂H, ДМФА і суміші ДМФА–CH₃CO₂H (1:5) при різних співвідношеннях вихідна речовина–хлор. Залежно від умов проведення експерименту отримані продукти **3.30а,6, 3.31а,6, 3.32а,6, 3.33а,6, 3.34а,6** (схема 3.7).



На процес хлорування значно впливає природа розчинника. В суміші ДМФА–СН₃CO₂H (1:5) в залежності від співвідношення вихідна речовина–хлор отримані сполуки **3.30а,6, 3.31а,6, 3.32а,6**. У хлороформі і етановій кислоті при співвідношенні вихідна речовина–хлор від (1:1) до (1:2) отримані тільки амінофеноли **3.30а,6**, а при значному надлишку хлору – N-арилсульфоніл-2-метил-3,6дихлор-1,4-бензохіноніміни **3.33а,6** і 4-арилсульфоніліміно-6-метил-3,5,6-трихлор-2циклогексен-1-они **3.34а,6**.

На підставі будови продуктів хлорування хінонімінів 3.29а,6 і даних, отриманих під час хлорування N-тозил-2-хлор-1,4-бензохіноніміну **3.96**, можна стверджувати, що в суміші ДМФА-СН₃СО₂Н (1:5) в залежності від співвідношення вихідна речовина-хлор 4-арилсульфоніліміно-2-метил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1они, що спочатку утворюються, зазнають прототропного перегрупування з утворенням N-арилсульфоніл-2-метил-5,6-дихлор-1,4-амінофенолів **3.30а,б**. Останні можуть окиснюватися молекулою Cl₂ до N-арилсульфоніл-2-метил-5,6-дихлор-1,4бензохінонімінів 3.31а,б. які. В свою чергу, приєднуючи молекулу Сl₂. перетворюються в 4-арилсульфоніліміно-6-метил-2,3,5,6-тетрахлор-2-циклогексен-Останні 1-они 3.32а,б. £ дуже стійкими сполуками i піддаються не дегідрохлоруванню.

Утворення сполук **3.33а,б** і **3.34а,б** так само можна пояснити початковим утворенням 4-арилсульфоніліміно-2-метил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-онів, які піддаються регіоселективному дегідрохлоруванню з отриманням двох ізомерних хінонімінів: N-арилсульфоніл-2-метил-6-хлор-1,4-бензохінонімінів **3.35а,б** і N-арилсульфоніл-2-метил-5-хлор-1,4-бензохінонімінів. Останні приєднують молекулу Cl_2 з утворенням стійкої циклогексенової структури **3.34а,б**, а хіноніміни **3.35а,б** приєднують другу молекулу Cl_2 і піддаються подальшому дегідрохлоруванню. В результаті виділені хіноніміни **3.33а,б**.

Утворення широкого спектру продуктів хлорування хінонімінів **3.29** може бути пояснено початковим утворенням сполук напівхіноїдної будови в результаті приєднання молекули Cl_2 за вільним зв'язком C=C хіноїдного ядра. На відміну від відповідних естерів *пара*-хінонмонооксимів приєднання хлору відбувається регіоспецифічно. Розрахунки, виконані методом РМЗ, показують, що в залежності від ізомеру у хінонімінах **3.29** менш поляризованим є зв'язок C²=C³ (Z-ізомер) або C⁵=C⁶ (E-ізомер) (рисунок 3.1). Оскільки в розчинах хінонімінів **3.29** спостерігається швидкий процес Z,E-ізомеризації відмінність в поляризації зв'язків C²=C³ і C⁵=C⁶ в разі хінонімінів **3.29** не повинна впливати на селективність галогенування, що і показує експеримент.



Рис.3.1. Заряди на атомах Карбону хіноніміну 3.29а, які отримані методом РМЗ

Приєднання галогенів здійснюється строго за вільним, більш доступним в просторовому відношенні зв'язком C⁵=C⁶.

Таким чином встановлено, що при приєднанні галогенів до подвійного зв'язку C=Cхіноїдного ядра пара-хінонімінів утворюються сполуки, які мають циклогексенову структуру. Вони можуть бути стійкими, як у випадку 4арилсульфоніліміно-5,6-дигалоген-3-метил-2-циклогексен-1-онів 3.13, 3.14, і тоді вони є основним продуктом реакції, або нестійкими, що призводить до подальших перетворень. В останньому випадку циклогексенові структури зазнають прототропного перегрупування з утворенням амінофенолів з атомами Хлору в положеннях 2 і 3 або піддаються дегідрохлоруванню з утворенням хінонімінів, причому, з огляду на регіоселективність процесу дегідрохлорування, хіноніміни можуть містити атом Хлору в орто- або мета-положенні по відношенню до карбонільної групи. При утворенні амінофенолів найбільш вірогідним наступним процесом є окиснення до відповідних хінонімінів, які, в свою чергу, здатні приєднувати чергову молекулу Cl₂ з подальшим повторенням перерахованих вище процесів.

Для більш детального розгляду шляхів перебігу процесів хлорування хінонімінів **3.29** виконано хлорування хінонімінів **3.35а,б** (схема 3.8), які можуть бути проміжними продуктами в цьому процесі.



Хіноніміни **3.35а,6** синтезовані окисненням тетраацетатом свинцю продуктів гідрохлорування хінонімінів **3.29а,6**.

В результаті хлорування *пара*-хіноніміну **3.35а** в етановій кислоті виділено 4фенілсульфоніліміно-6-метил-2,5,6-трихлор-2-циклогексен-1-он **3.36а**. При зберіганні протягом декількох діб останній дегідрохлорується, перетворюючись в хінонімін **3.33а**, тобто сполука **3.36а**, що має циклогексенову структуру, є дуже нестійкою. На підставі даних спектру ЯМР ¹Н (таблиця В.3) в розчині сполука **3.36а** знаходиться в вигляді суміші *Z*- і *E*-ізомерів.

Провести дегідрохлорування сполук **3,32а,6, 3.34а,6**, які мають аналогічний фрагмент ClHC–CClCH₃, але в розчині існують у вигляді одного *E*-ізомеру, не вдалося. Це доводить, що наявність процесу *Z*,*E*-ізомеризації дестабілізує циклогексенові структури, а отже, промотують дегідрохлорування через відсутність стеричних перешкод.

При хлоруванні хінонімінів **3.35а,6** також отримані суміші 4-арилсульфоніліміно-6-метил-2,5,5,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-онів **3.37а,6** і 4-арилсульфоніліміно-2-метил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-онів **3.38а,6**, які так само отримані під час хлорування хінонімінів **3.33а,6** (схема 3.8). Спектри ЯМР ¹Н сполук **3.37а,6** і **3.38а,6** наведені в таблиці В.3. Таким чином, показано, що приєднання молекули Cl₂ до хінонімінів **3.33а,6** відбувається як за зв'язком ClC=CCH₃, так і за зв'язком HC=CCl.

Узагальнені результати хлорування хінонімінів **3.29а,6** представлені схемою 3.9. На першій стадії відбувається приєднання молекули Cl_2 за вільним зв'язком C=C хіноїдного ядра хіноніміну **3.29** з утворенням проміжної циклогексенової структури **Б**. На підставі даних спектрів ЯМР ¹Н сполук **3.106, 3.36а**, що мають аналогічне розташування замісників в обох *орто*-положеннях по відношенню до імінного атому Карбону, можна припустити, що в розчинах сполуки **Б** (внаслідок швидкої інверсії атому Нітрогену) мають перебувати у вигляді *Z*- і *E*-ізомерів. Через відносну нестійкість *Z*-ізомеру можливі два варіанти перетворень структури **Б**: прототропне перегрупування – (шлях а) і/або регіоселективне дегідрогалогенування – (шляхи б, в) (схема 3.9).

$$\begin{array}{c}
3.29 \\
 \downarrow Cl_{2} \\
 \downarrow Cl_{2} \\
 \downarrow Cl_{2} \\
 \downarrow Cl_{3} \\
 \downarrow Cl_{2} \\
 \downarrow Cl_{3} \\
 \downarrow$$

Реалізацією цих напрямків можна пояснити все різноманіття продуктів хлорування хінонімінів **3.29**. На жаль, проміжна структура **Б** не була виділена в індивідуальному вигляді через дуже низьку стійкість, а хінонімін **B** – з огляду на високу реакційну здатність.

Бромування сполук **3.29а–в** здійснювали в CHCl₃, CH₃CO₂H, ДМФА і суміші ДМФА–CH₃CO₂H (1:5) розчином брому в відповідному розчиннику при різних температурах і різних співвідношеннях вихідна речовина–бром. Залежно від умов це призводить до продуктів **3.39а–в**, **3.40а–в**, **3.41а–в** (схема 3.10).

У хлороформі при співвідношеннях вихідна речовина-бром від (1:1) до (1:5) отримані тільки N-арилсульфоніл-2-метил-5,6-дибром-1,4-амінофеноли **3.39а-в**, в етановій кислоті при співвідношеннях вихідна речовина-бром (1:1), (1:2) – амінофеноли **3.39а-в**, при співвідношеннях вихідна речовина-бром (1:3), (1:5) – N-арилсульфоніл-2-метил-5,6-дибром-1,4-бензохіноніміни **3.40а-в** в індивідуальному вигляді або в суміші з 4-арилсульфоніліміно-6-метил-2,3,5,6-тетрабром-2циклогексен-1-онами **3.41а-в**. В ДМФА отримані хіноніміни **3.40а-в** і сполуки циклогексенової структури **3.41а-в**. Таким чином, простежується явний вплив природи розчинника на глибину процесу бромування.



 $AI = C_{6}I1_{5} (a), 4 - CI1_{3}C_{6}I1_{4} (b), 5 - NO_{2}C_{6}I1_{4} (b)$

За аналогією з хлоруванням можна припустити, що на першій стадії відбувається приєднання молекули Br_2 за вільним зв'язком C=C хіноїдного ядра. На підтвердження даного припущення вдалося виділити сполуки циклогексенової структури **3.42в** (схема 3.11). Згідно з даними спектру ЯМР ¹Н (присутні два однакових набори сигналів) ця сполука існує в розчині у вигляді суміші *Z*,*E*-ізомерів (таблиця В.3). Таким чином, припущення про наявність ізомерів в проміжній структурі **Б**, що утворюється в результаті галогенування хінонімінів **3.29**, знайшло своє підтвердження.



Подальше перетворення сполуки **3.42в** на відміну від хлорування, виходячи з отриманих продуктів бромування, відбувається тільки по шляху прототропного перегрупування з подальшим окисненням і приєднанням молекули Br₂.

Таким чином, бромування хінонімінів **3.29** відрізняється від хлорування тим, що серед перетворень циклогексенової структури **3.42**, що утворюється спочатку в результаті приєднання молекули брому до хіноніміну, є відсутнім процес дегідробромування.

Бромування N-арилсульфоніл-2-метил-1,4-амінофенолів **3.44а–в** в залежності від умов призводить до сполук **3.39а–в**, **3.40а–в**, **3.45а–в** (схема 3.12).



 $Ar = C_6H_5(\mathbf{a}), 4-CH_3C_6H_4(\mathbf{6}), 3-NO_2C_6H_4(\mathbf{B})$

N-Арилсульфоніл-2-метил-6-бром-1,4-бензохіноніміни **3.45а**-в отримані тільки в ДМФА при співвідношенні вихідна речовина – бром (1:1), (1:2). Найімовірніше вони утворюються в результаті окиснення бромом вихідного амінофенолу, подальшого приєднання молекули брому і дегідробромування або подальшого приєднання молекули HBr і окиснення бромом. Не виключена також заміщення можливість електрофільного бромом атому Гідрогену В амінофенольному ядрі вихідного амінофенолу з подальшим окисненням молекулою Br₂. При хлоруванні амінофенолів **3.44а-в** хіноніміни подібної будови не були виділені (схема 3.13). Швидше за все, це пов'язано з тим, що вихідні амінофеноли 3.44 легко окиснюються молекулою Cl₂ до відповідних хінонімінів 3.29, які в свою чергу приєднують молекулу Сl₂. Подальші перетворення обмежуються тільки прототропним перегрупуванням. Слід зазначити, що в даному випадку відсутні процеси дегідрохлорування, продукти яких отримані під час хлорування хінонімінів 3.29.


Будову всіх знову отриманих сполук доведено даними елементного аналізу, вивченням ІЧ спектрів і спектрів ЯМР ¹Н і ЯМР ¹³С. Спектри ЯМР ¹³С для сполук **3.32в, 3.41в,б** представлені в таблиці Г.2 і повністю відповідають запропонованим структурам.

Таким чином, встановлено, що при взаємодії галогенів з N-арилсульфоніл-1,4бензохінонімінами, існуючими в розчинах у вигляді Z- і E-ізомерів, проявляється вплив тільки стеричного фактору, так як в процесі Z,E-ізомеризації різниця в розподілі електронної густини на обох зв'язках C=C хіноїдного ядра нівелюється.

Циклогексенові структури, які утворюються в результаті приєднання галогену до зв'язку C=C хіноїдного ядра хінонімінів, в залежності від умов проведення експерименту можуть піддаватися прототропному перегрупуванню або дегідрогалогенуванню, причому процес дегідрогалогенування не є регіоспецифічним на відміну від похідних естерів *пара*-хінонмонооксимів.

3.4. Галогенування 2,5-діалкілзаміщених N-арилсульфоніл-1,4бензохінонмоноімінів і їх відновлених форм

Як вже було встановлено раніше, на напрям приєднання галогенів до зв'язку C=C хіноїдного ядра, в основному, впливають два фактори: електронний і стеричний. Для виявлення ступеню впливу просторового чинника на напрямок процесу галогенування *пара*-хінонімінів виконано галогенування 2,5-діалкілзаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів. З цією метою при галогенуванні варіювалися алкільні замісники в положеннях 2 і 5 хіноїдного ядра (i-Pr, Me) хінонімінів і використовувалися галогени з різним атомним радіусом (Cl₂, Br₂).

Хлорування хінонімінів **3.46–3.48** здійснювали газоподібним хлором, бромування – молекулярним бромом в різних розчинниках [CHCl₃, CH₃CO₂H, CH₃CO₂H–ДМФА (5:1)] при різних співвідношеннях вихідна речовина – галоген.

Завдяки наявності групи CH₃ (*i*-Pr) в *орто*-положенні по відношенню до імінного атому Карбону дані сполуки існують у вигляді одного ізомеру.

При галогенуванні N-арилсульфоніл-2,5-диметил-1,4-бензохінонімінів **3.46а–в** напрямок приєднання молекули галогену визначається, в основному, об'ємом самого атому галогену. Хлорування хінонімінів **3.46а–в** відбувається в більш жорстких умовах, ніж в разі N-арилсульфоніл-2(3)-метил-1,4-бензохінонімінів **3.11, 3.29**, при тривалому нагріванні. При цьому молекула хлору приєднується до подвійного зв'язку C=C, що має замісник в *орто*-положенні по відношенню до карбонільного атому Карбону, тобто за *сін*-зв'язком. У роботах [306, 351–353] вже відзначався той факт, що при галогенуванні естерів *пара*-хіноноксимів більш реакційним є зв'язок C=C, що знаходиться в *сін*-положенні по відношенню до замісника біля атому Нітрогену. Відповідно до цього під час хлорування хінонімінів **3.46а–в** утворюються N-арилсульфоніл-3,6-диметил-5,6-дихлор-2,5-циклогексен-1-они **3.49а–в** (схема 3.14).



Бромування відбувається легше лише при незначному нагріванні. Молекула брому приєднується до *анти*-зв'язку C=C, що має замісник в *орто*-положенні по відношенню до імінного атому Карбону, тобто до більш доступного в просторовому відношенні зв'язку C=C хіноїдного ядра з утворенням N-арилсульфоніл-2,5-диметил-5,6-дибром-2,5-циклогексен-1-онів **3.50а–в** (схема 3.14) (у хіноніміні **3.46** *сін*-зв'язок C=C хіноїдного ядра містить групу CH₃ і є екранованим групою ArSO₂).

Хлорування 2,5-диметилзаміщених хінонімінів **3.46** призводить тільки до продуктів приєднання за зв'язком $C^2=C^3$, а бромування – до зв'язку $C^5=C^6$, тобто напрямок приєднання визначається розміром атому галогену. Розрахунки, виконані методом РМЗ, показують, що у хіноніміні **3.46а** різниця в поляризації зв'язків $C^2=C^3$ і $C^5=C^6$ (таблиця 3.1) виражена слабо. У зв'язку з цим молекула хлору приєднується до менш поляризованого, більш активного зв'язку $C^2 = C^3$, а молекула брому, що має більший об'єм, до більш доступного в просторовому відношенні зв'язку $C^5=C^6$, тобто

стеричний фактор має відносно більший вплив на регіоселективність приєднання галогенів до хінонімінів в порівнянні з естерами *пара*-хіноноксимів (схема 3.14).

Таблиця 3.1

Заряди на атомах Карбону С², С³, С⁵ і С⁶ хіноїдного ядра хінонімінів **3.46а, 3.47а і 3.48а,** які разраховані методом РМЗ

 $N = \sum_{k=0}^{K_1} 2$

$PhSO_2 \xrightarrow{5} < 6 R_2$											
Спо-	R.	R ₂	Заряди								
лука	N		C^2	C^3	Δq_1^{a}	C^5	C^6	Δq_2^{6}	Δq ^B		
3.46 a	CH ₃	CH ₃	-0,1829	-0,0326	0,1503	-0,164	-0,1022	0,0619	0,0884		
3.47 a	CH3	i-Pr	-0,1871	-0,0382	0,1489	-0,165	-0,0994	0,0656	0,0833		
3.48 a	i-Pr	CH ₃	-0,191	-0,0365	0,1545	-0,157	-0,1003	0,0562	0,0983		

Примітка: а. $\Delta q_1 = |qC^2 - qC^3|$; б. $\Delta q_2 = |qC^5 - qC^6|$; в. $\Delta q = \Delta q_1 - \Delta q_2$

При хлоруванні N-арилсульфоніл-6-ізопропіл-3-метил-1,4-бензохінонімінів **3.47а–в** приєднання молекули Cl₂ відбувається як по одному, так і по іншому зв'язку C=C хіноїдного ядра. Це можна пояснити тим, що зв'язок C=C, що знаходиться в *сін*-положенні по відношенню до замісника біля атому Нітрогену, містить вже більш об'ємний замісник – групу *i*-Pr, внаслідок чого через просторові перешкоди приєднання до зв'язку C⁵=C⁶ ускладнюється. Приєднання молекули брому, як і слід було очікувати за аналогією з хінонімінами (**3.46**), відбувається за більш доступним зв'язком C=C, що містить групу CH₃ (схема 3.15).



Розрахунки, що виконані методом РМЗ, показують, що як і у 2,5-диметилзаміщених хінонімінів **3.46** у хіноніміну **3.47а** різниця в поляризації зв'язків $C^2=C^3$ і $C^5=C^6$ (див.табл. 3.1) виражена слабо. Тобто, як і в разі хінонмінів **3.46** просторовий фактор надає визначальний вплив на напрямок приєднання галогенів. Хлорування N-арилсульфоніл-2-метил-5-ізопропіл-1,4-бензохінонімінів **3.48а–в** здійснюється за зв'язком C=C хіноїдного ядра, що містить групу CH₃, а при бромуванні виділені продукти приєднання молекули Br₂ як за одним, так і за іншим зв'язком C=C хіноїдного ядра. Це викликано тим, що *анти*-зв'язок C=C по відношенню до замісника ArSO₂ є більш доступним в просторовому відношенні в разі хінонімінів **3.46**, **3.47**, в хінонімінах **3.48** він містить об'ємну ізопропільну групу, що перешкоджає приєднанню молекули Br₂, яка також має великий об'єм (схема 3.16). Розрахунки методом PM3 показують, що різниця в поляризації зв'язків C=C хіноїдного ядра хінонімінів **3.48** порівняна з такою для хінонімінів **3.46**, **3.47** (таблиця 3.1), і визначальний вплив на напрямок приєднання галогенів до хінонімінів **3.48** також має просторовий фактор.



Галогенування відновлених форм відповідних хінонімінів – N-арилсульфоніл-2,5-диметил-1,4-амінофенолів **3.57а**–в, N-арилсульфоніл-6-ізопропіл-3-метил-1,4амінофенолів **3.58а–в** і N-арилсульфоніл-5-ізопропіл-2-метил-1,4-амінофенолів **3.59а–в**, призводить до однакового набору продуктів реакції (схема 3.17).

У зв'язку з тим, що продукти галогенування амінофенолів повністю відрізняються від продуктів галогенування хінонімінів, можна припустити, що в першому випадку спочатку відбувається електрофільне заміщення атому Гідрогену, що знаходиться в орто-положенні по відношенню до гідроксильної групи. Можливо також, що на першій стадії відбувається окиснення амінофенолів молекулою галогену, а потім приєднання молекули HHlg, що виділилася при окисненні, до хінонімінів 3.45-3.47, які утворилися. В результаті цього утворюються відповідні амінофеноли 3.60-3.65. Цей шлях галогенування підтверджується гідрогалогенуванням хінонімінів 3.46–3.48 з утворенням амінофенолів 3.60–3.65. В процесі галогенування амінофеноли 3.60-3.65 під дією галогенів так само можуть перетворюватися у відповідні хіноніміни 3.66–3.71. Дане окиснення можна провести і з використанням в якості окисника тетраацетату свинцю (схема 3.17). Утворення хінонімінів 3.66–3.71 шляхом окиснення вихідних амінофенолів 3.57–3.59 з подальшим приєднанням молекули галогену і дегідрогалогенуванням пояснити не можна – під час хлорування хінонімінів **3.46–3.48** молекула Cl_2 приєднується за зв'язком C=C, що містить групу CH₃ в *орто*-положенні по відношенню до карбонільного атому Карбону, і отже після дегідрохлорування ми не змогли б отримати хіноніміни **3.66**, **3.68**, **3.70**, так як атом Хлору знаходився б в положенні 3 хіноїдного ядра.



В результаті приєднання молекули Hlg₂ до хінонімінів **3.66–3.71** утворюються порівняно стійкі продукти циклогексенової структури **3.72–3.77**. Слід зазначити, що хлорування хінонімінів **3.66**, **3.68**, **3.70** відбувається тільки в жорстких умовах – при тривалому кип'ятінні. У присутність AlCl₃ або LiCl швидкість процесу значно збільшується, хлорування закінчується протягом декількох хвилин. У присутності HCl хлорування хінонімінів **3.66**, **3.68**, **3.70** відбувається ще швидше. Особлива роль HCl при хлоруванні хіноїдних систем вже відзначалася в роботах [69, 354].

Склад і будова синтезованих сполук доведені даними елементного аналізу та вивченням ІЧ спектрів і спектрів ЯМР ¹Н і ЯМР ¹³С. Спектри ЯМР ¹Н реєстрували тільки для сполук хіноїдної і циклогексенової структур, так як вони є більш інформативними, і наведені в таблиці В.4. Для сполук **3.49а**, **3.50а**, **3.51а**, **3.52в**, **3.54а**, **3.55а**, **3.72а**, **3.73а**, **3.74а**, **3.76а**, **3.77а** з метою підтвердження присутності sp^3 -гібридних атомів Карбону в хіноїдному ядрі отримані спектри ЯМР ¹³С (таблиця Г.2).

На підставі вищенаведених фактів можна зробити висновок, що визначальним фактором, що впливає на напрямок приєднання галогенів до 2,5-діалкілзамещених

пара-хінонмоноімінів є просторовий фактор, тобто основний вплив чинить розмір атому галогену і об'єм замісника в хіноїдному ядрі. При однакових розмірах замісників біля обох зв'язків C=C хіноїдного ядра місце приєднання галогену визначається розподілом зарядів в хіноїдному ядрі.

3.5. Галогенування N-арилсульфоніл-2,6(3,5)-диметил-1,4бензохінонмоноімінів і їх відновлених форм

Виконано галогенування N-арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів **3.78а,6** і N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінів **3.79а,6**. У розчинах хінонімінів **3.79** за рахунок низького значення бар'єру інверсії атому Нітрогену відбувається швидкий процес *Z*,*E*-ізомеризації в шкалі часу ЯМР, в розчинах хінонімінів **3.78** спостерігається вироджена *Z*,*E*-ізомеризація.

Хлорування хінонімінів **3.78а,6, 3.79а,6** здійснювали газоподібним хлором, бромування – молекулярним бромом в CHCl₃, CH₃CO₂H, CH₃CO₂H–ДМФА (5:1), при різних температурах і різних співвідношеннях вихідна речовина – галоген.

В результате хлорування хінонімінів **3.78а,6** в CHCl₃, CH₃CO₂H, CH₃CO₂H–ДМФА (5:1) при співвідношеннях вихідна речовина – галоген від (1:1) до (1:3) отримані циклогексенові структури – 4-арилсульфоніліміно-3,5-диметил-5,6дихлор-2-циклогексен-1-они **3.80а,6**, при бромуванні сполуки такої ж будови **3.81а,6** отримані в суміші ДМФА–CH₃CO₂H (1:5). У CHCl₃ і CH₃CO₂H при бромуванні основними продуктами є N-арилсульфоніл-3,5-диметил-2,6-дибром-1,4-амінофеноли **3.82а,6** (схема 3.18). Тобто як і у випадку галогенування хінонімінів **3.11** простежується явний вплив природи розчинника на процес бромування.



Будова сполук **3.80а,6, 3.81а,6** встановлена за допомогою спектрів ЯМР ¹Н і ЯМР ¹³С (таблиці Г.2, В.5). Згідно зі спектрами ЯМР ¹Н циклогексенові структури **3.80, 3.81** існують в розчині у вигляді одного ізомеру, причому відповідно до

хімічних зсувів сигналів атомів H^2 , H^5 і груп CH₃, замісник біля атому Нітрогену ArSO₂ повернутий в бік подвійного зв'язку C=C хіноїдного ядра незважаючи на наявність групи CH₃. На підставі цього можна зробити висновок, що атоми Cl і CH₃ біля *sp*³-гібридного атому Карбону C⁵ чинять більший стеричний вплив на групу ArSO₂, ніж група CH₃ біля *sp*²-гібридного атому Карбону.

При галогенуванні хінонімінів **3.79а,6** в залежності від умов проведення експерименту отримані сполуки **3.83а,6–3.88а,6** (схема 3.19).



Hlg = Cl (3.83, 3.85, 3.87), Br (3.84, 3.86, 3.88)

В результаті галогенування N-арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-амінофенолів **3.89а,6** отримані, в основному, N-арилсульфоніл-3,5-диметил-2,6-дигалоген-1,4амінофеноли **3.82а,6, 3.90а,6** (схема 3.20). При галогенуванні в ДМФА виділені Nарилсульфоніл-3,5-диметил-2,6-дигалоген-1,4-хіноніміни **3.91а,6, 3.92а,6**, а при значному надлишку хлору [співвідношення вихідна речовина–хлор (1:5)] – 4-арилсульфоніліміно-3,5-диметил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-они **3.93а,6**. В етановій кислоті циклогексенові структури **3.93а,6** перетворюються в результаті елімінування молекули Cl₂ в хіноніміни **3.91а,6**.



151

Галогенування N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-амінофенолів **3.94а,6** призводить в залежності від природи розчинника до N-арилсульфоніл-2,6-диметил-3галоген-1,4-амінофенолів **3.95а,6, 3.96а,6** (в хлороформі), хінонімінів **3.85а,6, 3.86а,6** [в CH₃CO₂H, суміші CH₃CO₂H–ДМФА (5:1)] і 4-арилсульфоніліміно-2,6-диметил-3,5,6-тригалоген-2-циклогексен-1-онів **3.87а,6 3.88а,6** [в суміші CH₃CO₂H–ДМФА (5:1)] (схема 3.21).



Аналіз процесів, що перебігають за схемами 3.20, 3.21, дозволяє зробити висновок, що галогенування амінофенолів **3.94а,6** відбувається за схемою: початкове окиснення – приєднання HHlg; подальше окиснення – приєднання Hlg₂. Галогенування ж амінофенолів **3.89а,6** швидше за все відбувається за аналогією з N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-амінофенолами **3.12**, тобто за механізмом електрофільного заміщення.

галогенуванні N-арилсульфоніл-2,6(3,5)-диметил-1,4-бензохінімінів При 3.78а, б, 3.79а, б (схемы 3.18, 3.19) на першій стадії приєднується молекула галогену з утворенням циклогексенових структур 3.80, 3.81 і 3.83, 3.84. В разі 3,5-диметилзаміщених похідних сполук циклогексанові структури 3.80, 3.81 є стійкими, в разі 2,6-диметилзаміщених – структури 3.83, 3.84 піддаються швидкому процесу утворенням хінонімінів 3.85, **3.86**. разі дегідрогалогенування 3 Як і В циклогексенових структур 3.106, 3.36а, 3.42в швидке дегідрогалогенування в даному випадку обумовлено наявністю процесу *Z*,*E*-ізомеризації, завдяки якому можливе існування Е-ізомеру (таблиця В.5), в якому відсутні стеричні перешкоди для здійснення процесу дегідрогалогенування. Таким чином, різні набори сполук при галогенуванні хінонімінів 3.78 і 3.79 пояснюються різною стійкістю циклогексенових структур, що утворюються в результаті приєднання першої молекули галогену. Відмінність продуктів галогенування хінонімінів 3.78, 3.79 і їх відновлених форм 3.89, 3.94, відповідно, можна пояснити тим, що при галогенуванні

амінофенолів **3.89, 3.94** на першому етапі найімовірніше відбувається електрофільне заміщення атому Гідрогену на галоген.

Склад і будова синтезованих сполук доведені даними елементного аналізу та вивченням ІЧ спектрів і спектрів ЯМР ¹Н і ЯМР ¹³С. Спектри ЯМР ¹Н знімалися тільки для сполук хіноїдної і циклогексенової структур, так як вони є більш інформативними (таблиця В.5). Для сполук **3.80a**, **3.81a**, **3.87a**, **3.88a**, **3.92a**, **3.93a** з метою підтвердження будови отримані спектри ЯМР ¹³С (таблица Г.2).

3.6. Галогенування N-арилсульфоніл-2,3-диметил-1,4бензохінонмоноімінів і їх відновлених форм

Також як і N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохіноніміні **3.11** N-арилсульфоніл-2,3-диметил-1,4-бензохіноніміни **3.97а,6** існують у вигляді одного ізомеру, але біля *анти*-зв'язку C=C хіноїдного ядра цих сполук є ще один додатковий замісник – група CH₃, що ще більше збільшує просторові труднощі для приєднання галогенів за цим зв'язком, тобто приєднання галогенів має бути регіоспецифічним.

З метою перевірки даного припущення виконано галогенування N-арилсульфоніл-2,3-диметил-1,4-бензохінонімінів **3.97а,6**, які мають в хіноїдному ядрі зв'язок C=C без замісників і зв'язок C=C, що містить дві метильні групи.

Хлорування здійснювали газоподібним хлором, бромування – молекулярним бромом в різних розчинниках [CHCl₃, CH₃CO₂H, суміш CH₃CO₂H–ДМФА (5: 1)] і при різних співвідношеннях вихідна речовина – галоген. Залежно від умов проведення експерименту в результаті галогенування хінонімінів **3.97а,6** в основному отримані стійкі 4-арилсульфоніліміно-2,3-диметил-5,6-дигалоген-2-циклогексен-1-они **3.98а,6, 3.99а,6** і тільки при бромуванні в хлороформі виділені N-арилсульфоніл-2,3-диметил-6-бром-1,4-амінофеноли **3.100а,** (схема 3.22).



При хлоруванні N-арилсульфоніл-2,3-диметил-1,4-амінофенолів **3.101а,6** в залежності від умов проведення експерименту отримані 4-арилсульфоніліміно-2,3-диметил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-они **3.98а,6**, N-арилсульфоніл-2,3-диметил-6-хлор-1,4-амінофеноли **3.102а,6** і 4-арилсульфоніліміно-5,6-диметил-2,5,6-трихлор-2-циклогексен-1-они **3.103а,6** (схема 3.23).

Амінофеноли **3.102а,6** отримані тільки в хлороформі при співвідношенні вихідна речовина–хлор (1:1). В даному випадку, можливо, відбувається процес електрофільного заміщення (хлор вступає в *орто*-положення по відношенню до гідроксильної групи). Потім під дією другої молекули хлору відбувається окиснення амінофенолів **3.102** до хінонімінів **3.104** і приєднання наступної молекули хлору з утворенням сполуки циклогексенової структури **3.103**, що підтверджується зустрічним синтезом – хлоруванням хінонімінів **3.104а,6**. Останні отримані окисненням амінофенолів **3.102а,6** тетраацетатом свинцю. Аналогічно синтезовані хіноніміни **3.105а,6**.



В етановій кислоті і суміші ДМФА–СН₃CO₂H (1:5) амінофеноли **3.101** під дією хлору окиснюються до відповідного хіноніміну, приєднують одну молекулу хлору з утворенням сполук циклогексенових структур **3.98а,6** [виділені при співвідношеннях вихідна речовина – хлор (1:1, 1:2)], відщеплюють молекулу HCl і приєднують другу молекулу Cl₂ з утворенням сполук **3.103а,6**. На користь цього вказує той факт, що відновлені форми **3.102а,6** в CH₃CO₂H і суміші ДМФА–CH₃CO₂H (1:5) не виділені.

При бромуванні амінофенолів **3.101а,6** в CHCl₃ або CH₃CO₂H отримані тільки амінофеноли **3.100а,6**, в суміші ДМФА–CH₃CO₂H (1: 5) при співвідношенні вихідна речовина–бром (1:1) – амінофеноли **3.100а,6**, а при співвідношенні (1:5) – сполуки циклогексенової структури **3.99**. Будову амінофенолів **3.100, 3.102** встановлено за допомогою спектрів ЯМР ¹H після їх окиснення до відповідних хінонімінів **3.104, 3.105**, тому що їх спектри ЯМР ¹H є більш інформативними (таблиця В.6).

З метою ідентифікації амінофенолів **3.100**, **3.102 було** виконано також їх зустрічний синтез – гідрогалогенування хінонімінів **3.97**. Сполуки, що отримані, були ідентичними амінофенолам **3.100**, **3.102**, які отримані в результаті галогенування.

З метою підтвердження останніх стадий процесу хлорування і для отримання продуктів більшого ступеню бромування виконано галогенування амінофенолів **3.100, 3.102** і хінонімінів **3.104,3.105** (схема 3.24). При бромування амінофенолу **3.100а** вдалося отримати сполуку циклогексенової структури **3.106а**, яку не вдалося виділити при бромуванні амінофенолу **3.101а**.



Галогенування хінонімінів **3.104а** і **3.105а** призводить до суміші сполук **3.103а, 3.107а** і **3.106а, 3.108а**, відповідно. Тобто молекула галогену приєднується як за зв'язком C=C, що містить атом галогену, так і за зв'язком C=C, що містить метильні замісники, незважаючи на стеричні перешкоди.

Таблиця 3.2

Заряди на атомах Карбону С², С³, С⁵ і С⁶ хіноїдного ядра в хінонімінах **3.97а** і **3.104а,** які розраховані методом РМЗ ^{R¹} R²



Сполука	R ₁	R ₂	R ₃	Заряди							
				C^2	C^3	$\Delta q_1^{\ a}$	C^5	C^{6}	Δq_2 6	Δq ^в	
3.97a	CH3	CH ₃	Н	-0,142	-0,059	0,083	-0,127	-0,137	0,01	0,073	
3.104 a	CH3	CH3	Cl	-0,0149	-0,054	0,096	-0,133	-0,193	0,060	0,036	

Примітка: а. $\Delta q_1 = |qC^2 - qC^3|$; б. $\Delta q_2 = |qC^5 - qC^6|$; в. $\Delta q = \Delta q_1 - \Delta q_2$

Склад і будова синтезованих сполук доведені даними елементного аналізу та вивченням ІЧ спектрів і спектрів ЯМР ¹Н і ЯМР ¹³С. Спектри ЯМР ¹Н знімалися тільки для сполук хіноїдної і циклогексенової структур, так як вони є більш інформативними (таблиця В.6). Для сполук **3.98а, 3.103а** з метою підтвердження їх будови отримані спектри ЯМР ¹³С (таблиця Г.2).

З метою встановлення механізму галогенування N-арилсульфоніл-1,4бензохінонмоноімінів, виконано бромування хіноніміну **3.97а** в присутності LiCl. В результаті отримана суміш ізомерів **3.99а** і **3.109** (схема 3.25).



Будову отриманих сполук встановлено на підставі даних ЯМР ¹Н спектроскопії за величиною хімічних зсувів атомів H^5 і H^6 в 6-бром-2,3-диметил-4фенілсульфоніліміно-5-хлор-2-циклогексен-1-оні **3.109** в порівнянні з даними для 5,6-дибром-2,3-диметил-4-фенілсульфоніліміно-2-циклогексен-1-ону **3.99а** і 2,3-диметил-4-фенілсульфоніліміно-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-ону **3.98а**. Співвідношення сполук **3.99а і 3.109** в отриманої суміші складає 45:55.

Таким чином, при бромуванні хіноніміну **3.97а** в присутності іонів Cl^{Θ} основним продуктом реакції є циклогексенова структура, яка містить атом Хлору біля атому C^5 (*орто*-положення по відношенню до імінного атому Карбону), а атом Брому – біля атому C^6 (*орто*-положення по відношенню до карбонільного атому Карбону).

Відповідно до класичної теорії приєднання молекули брому до зв'язку C=C на першій стадії відбувається утворення π -комплексу з переходом в бромонієвий іон Г. Потім в залежності від умов перебігу реакції цей іон безпосередньо взаємодіє з бромид-аніоном, або спочатку перетворюється в карбокатіон Д або E, який вже, в свою чергу, приєднує бромид-аніон.



Методом РМЗ виконані оптимізації геометрій вищеперелічених іонів Nфенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **3.1а**. Бромонієвий іон Γ_1 з приєднаним атомом брому за *сін*-зв'язком C=C хіноїдного ядра має меншу ентальпію утворення, ніж бромонієвий іон Γ_2 з приєднанням атому Брому за *анти*-зв'язком C=C по відношенню до замісника біля атому Нітрогену, тобто бромонієвий іон Γ_1 є енергетично більш вигідним (рисунок 3.2). Це добре узгоджується з експериментом – приєднання галогенів відбувається в основному за *сін*-зв'язком C=C хіноїдного ядра.

Оптимізація бромонієвого іону Γ дає в кінцевому підсумку катіон Д. Порівняння ентальпій утворення катіонів Γ –Е свідчить про те, що з енергетичної точки зору катіон Д є найбільш вигідним (див. рисунок 3.2), а його будова відповідає кінцевому продукту реакції.



Рис. 3.2. Енергетична діаграма процесу бромування N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **3.1а** в присутності іонів Cl^Θ

Таким чином, виходячи з експериментальних даних і даних розрахунків, найбільш ймовірно, що бромування бензохінонмоноімінів відбувається через бромонієвий іон Γ з подальшим перетворенням в катіон Д, який має найменшу ентальпію утворення серед розглянутих іонів, або тільки через бромонієвий іон Γ без участі катіонів, тобто за шляхом, який є енергетично найбільш вигідним (див. рисунок 3.2). Проміжна структура **Ж** (іон Cl^{Θ} приєднаний до бромонієвого іону) має найменшу з розглянутих частинок ентальпію утворення. Оптимізація проміжної структури **Ж** (*цис*-конфігурація) приводить в остаточному підсумку до сполуки **З**.



Можливість перебігу бромування через проміжний катіон **E** є найменш ймовірною, так як цей карбокатіон має найбільшу ентальпію утворення, а сполука **I**, яка повинна бути отримана при цьому, в результаті бромування не виділена.

Таким чином, можна сформулювати основні закономірності взаємодії галогенів з N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінами.

- пара-Хінонмоноіміни, що існують у вигляді одного ізомеру внаслідок неможливості інверсії атому Нітрогену за просторовими причинами, приєднують молекулу галогену переважно за *сін*-зв'язком C=C хіноїдного ядра; введення об'ємного замісника (групи *i*-Pr) до цього ёзв'язку не блокує реакцію за ним.
- Несиметричнозаміщені *пара*-хінонмоноіміни, в яких спостерігається інверсія атому Нітрогену, приєднують молекулу галогену регіоспецифічно, виключно за менш просторово утрудненим зв'язком C=C хіноїдного ядра.
- 3. Введення різних за своєю природою замісників (донор і акцептор) в хіноїдне ядро *пара*-хінонмоноімінів призводить до приєднання галогенів за зв'язком, що містить донорний замісник.
- Стабільність циклогексенових структур продуктів приєднання молекули галогену за зв'язком С=С хіноїдного ядра – критично залежить від конфигураційної стійкості атому Нітрогену: конфігураційно стійкі сполуки є стабільними, конфігураційно нестійкі – лабільними.
- 5. Встановлено стадійність взаємодії галогенів з *пара*-хінонмоноімінами. Вперше виділені циклогексенові структури продукти приєднання однієї молекули галогену за зв'язком С=С хіноїдного ядра *пара*-хінонмоноімінів. Доведено, що дані структури можуть зазнавати в подальшому в залежності від природи розчинника прототропне перегрупування з утворенням амінофенолу або піддаватися регіоселективному дегідрогалогенуванню з утворенням хінонімінів. Потім амінофеноли окиснюються молекулою галогену з подальшим приєднанням молекули галогену або ННІg, а хіноніміни або приєднують

молекулу галогену, піддаються дегідрогалогенуванню і т.д., або приєднують молекулу HHlg, окиснюються молекулою галогену і т.д.

6. Взаємодія N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів з галогенами може відбуватися шляхом електрофільного заміщення або окисненням вихідного амінофенолу до хіноніміну. Наступні перетворення є аналогічними описаним вище.

РОЗДІЛ 4. РОЛЬ ПРОЦЕСІВ ДЕГІДРОГАЛОГЕНУВАННЯ ПРИ ГАЛОГЕНУВАННІ N-ЗАМІЩЕНИХ *пара*-ХІНОНМОНОІМІНІВ

Як показано в розділі 3, галогенування N-заміщених *пара*-хінонмоноімінів і їх відновлених форм є багатостадійним процесом, що дає широкий спектр продуктів галогенування: галогенвмісні амінофеноли, хіноніміни і циклогексенові структури. При галогенуванні N-арилсульфоніл- і N-ароїл-1,4-бензохінонмоноімінів 4.1, як правило, спочатку відбувається приєднання молекули галогену за *сін*-зв'язком С=С (регіоселективність процесу галогенування) з утворенням хіноїдного ядра циклогексенових структур. Надалі циклогексенові структури 4.2 можуть піддаватися дегідрогалогенуванню з відходом атому галогену з орто-положення як до карбонільного, так і до імінного атому Карбону з утворенням відповідних хінонмоноімінів **4.4** і **4.5** або при наявності двох атомів Гідрогену біля sp^3 -гібридних атомів Карбону піддаються прототропному перегрупуванню (ПТП) з утворенням відповідних амінофенолів 4.3 (схема 4.1).



X=CO, ArSO₂; Y=H, Hlg, Alk.

ПТП можливе тільки при наявності двох атомів Гідрогену в положеннях 2 і 3 циклогексенових структур, тому грає роль тільки на першій стадії галогенування і, причому, тільки для хінонімінів без замісників біля одного зі зв'язків C=C хінонімінного фрагменту.

Процеси дегідрогалогенування можливі як на початкових, так і на проміжних стадіях галогенування, тому дуже впливають на глибину галогенування і на різноманіття продуктів галогенування.

Хінонмоноіміни **4.4, 4.5**, що утворилися в результаті дегідрогалогенування, надалі вступають в два типу реакцій – або приєднують молекулу галогену, або піддаються гідрогалогенуванню молекулою галогеноводня, що виділилася на попередній стадії. При галогенуванні амінофенолів **4.3** поряд з можливим електрофільним заміщенням атому Гідрогену на атом Галогену, на першій стадії відбувається окиснення амінофенолу до хінонмоноіміну молекулою галогену. Далі можливе приєднання молекули галогену за одним з двох зв'язків C=C хіноїдного ядра або гідрогалогенування хіноніміну галогеноводнем, що виділився при окисненні. Цим пояснюється відмінність в процесах галогенування хінонімінів і їх відновлених форм.

Утворені в результаті приєднання до хінонмоноіміну молекули галогену циклогексенові структури можуть бути: 1) стійкими до дегідрогалогенування - тоді вони £ кінцевими продуктами реакції i не піддаються примусовому дегідрогалогенуванню; 2) дуже нестійкими – тоді їх виділення неможливе через довільний процес дегідрогалогенування, однак, їх утворення може бути підтверджено будовою наступних продуктів реакції в результаті процесів їх подальших перетворень; 3) володіти проміжною стійкістю – в одних умовах вони не виділяються, тобто є нестійкими, а в інших – можливе їх виділення і примусове дегідрогалогенування.

У зв'язку з усім вищесказаним є необхідним виявлення чинників, що впливають на стабільність, а отже, і на хід дегідрогалогенування галогенвмісних циклогексенових структур.

Раніше в роботі [356] була показана регіоспецифічність примусового (під дією основ) процесу дегідрогалогенування циклогексенових структур, що утворюються при приєднанні галогенів до естерів *пара*-хіноноксимів з відходом атому Гідрогену з положення 6 циклогексенового ядра.

Згідно з даними роботи [356] таке дегідрогалогенування О-алкільних естерів хіноноксимів ініціюється відривом основою більш кислого екваторіального протону, що знаходиться в *орто*-положенні по відношенню до карбонільного атому Карбону. Утворений карбаніон в результаті інверсії стабілізується супряженням з карбонільною групою, при цьому неподілена електронна пара займає аксіальне положення до зв'язку C–Hlg, сприятливе для подальшого відщеплення аніону хлору в результаті взаємодії $n_{\pi}C$ - σ^*C –Hlg (схема 4.2).

Неможливість дегідрогалогенування Z-ізомерів 4.22 циклогексенових структур – похідних О-алкільних естерів хінонмонооксимів, для яких через відсутність стеричних перешкод теоретично можливе наближення основи до єдиного протону, що знаходиться біля sp^3 -гібридного атому Карбону C⁵ циклогексенового циклу, можна пояснити відсутністю супряження карбаніону з сусіднім C=N зв'язком в результаті значних електрон-електронних відштовхувань, що виникають між неподіленими електронними парами Нітрогенного аніонного центру і сусіднього атому Оксигену.

161



R=ArCO, ArSO₂; X=H (**4.12–4.17**), CH₃ (**4.6**, **4.7**, **4.10**, **4.11**, **4.18–4.21**); Y=H (**4.20–4.21**), CH₃ (**4.8**, **4.9**, **4.16**, **4.17**); Z=Hlg (**4.12**, **4.13**), CH₃ (**4.16**, **4.17**), *i*-Pr (**4.20**, **4.21**).



Раніше вивчено примусове дегідрогалогенування циклогексенових структур, отриманих при взаємодії галогенів з N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінами. Дегідрогалогенування проводили в середовищі хлороформу в присутності триетиламіну при кімнатній температурі [357].

На схемі 4.3 представлено примусове дегідрогалогенування циклогексенових структур – *E*-ізомерів продуктів галогенування N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів. **4.23**, **4.246**,**в**, якщо один з атомів Гідрогену знаходиться в *орто*положенні по відношенню до карбонільного атому Карбону. В цьому випадку відбувається процес елімінування молекули HHlg з відходом цього атому Гідрогену з утворенням відповідних хінонімінів (схема 4.3).



Ar = C_6H_5 (a), 4-CH₃C₆H₄ (**6**), 4-CIC₆H₄ (**B**); Hlg = CI (**4.23**, **4.25**), Br (**4.24**, **4.26**).

Якщо ж атом Гідрогену знаходиться тільки біля sp^3 -гібридного атому Карбону в *орто*-положенні по відношенню до імінного атому Карбону, то дегідрогалогенування відбувається тільки для хлорпохідних **4.27** і **4.29** (схема 4.4).



 $Ar = C_6H_5$ (**a**), 4-CH₃C₆H₄ (**6**), 4-CIC₆H₄ (**B**).

Це може бути пов'язано з сильними електроноакцепторними властивостями атомів Хлору, що робить протон, який відходить, більш "кислим".

Дегідрогалогенування циклогексенових сполук, ймовірно, здійснюється за механізмом E_{1cB} . Відрив протону відбувається з *орто*-положення до карбонільної групи. Утворений карбаніон володіє низьким бар'єром інверсії. Більш того, він стабілізується супряженням з сусідньою карбонільною групою, що, з одного боку, підвищує його стійкість (схема 4.5), а з іншого змушує неподілену пару електронів прийняти паралельне розташування до орбіталі π *C=O.

(4.5)

Відповідно, реалізується *транс*-діаксіальне розташування аніону хлору, що відходить, і неподіленої пари карбаніону, що і призводить до регіоспецифічного дегідрогалогенуванню циклогексенових сполук **4.23**, **4.246**,**в** (схема 4.6).



Дещо по іншому здійснюється дегідрогалогенування циклогексенових структур **4.276,в, 4.29а–в**. Безсумнівно, при екваторіальному розташуванні α -Гідрогену по відношенню до імінного атому Карбону, атака триетиламіном – основою, що має значний об'єм, – утруднюється *цис*-розташованою арилсульфонільною групою. Відповідно, навряд чи можливий відрив протону від атому Карбону С⁵ в цій конформації. Ймовірно, в цьому випадку відриву протону сприяє конверсія циклу з утворенням термодинамічно менш вигідної конформації з *транс*дієкваторіальним розташуванням атомів галогену (виникає значне стеричне і електрон-електронне відштовхування між атомом галогену і арилсульфонільною групою). У створеній мінорній конформації (її частка є не суттєвою в конформаційній рівновазі) можливий підхід основи не в площині, як в попередньому випадку, а зверху (знизу) площини циклу. Карбаніон, що утворився після відриву протону, стабілізується супряженням з сусіднім С=N зв'язком (схема 4.7).



Неподілена електронна пара біля атому Карбону знаходиться в аксіальному положенні по відношенню до одного з двох зв'язків C–Cl біля атому Карбону C⁶, чим досягається максимальна взаємодія $n_{\sigma}C$ - σ^*C –Cl, що приводить знову ж до відщеплення аніону хлору і утворення продукту дегідрогалогенування (схема 4.8).



Досліджено дегідрогалогенування ряду циклогексенових структур – похідних алкілзаміщених в хіноїдному ядрі N-ароїл(арилсульфоніл)-1,4-бензохінонмоноімінів.

Дегідрогалогенування здійснюється в дві стадії:

1) довільне або примусове відщеплення протону (лімітуюча стадія реакції);

2) подальший викид аніону галогену.

На можливість відщеплення протону впливають просторовий і електронний чинники. Просторовий фактор важливий тільки при примусовому відщепленні протону під дією основи. Якщо основа через стеричні перешкоди не може підійти до протону, його відрив стає неможливим, цьому сприяє наявність об'ємних алкільних замісників.

Довільний відрив протону контролюється тільки електронними факторами, які мають важливе значення і для примусового відщеплення протону:

1) наявність досить "кислого" протону за рахунок прояви негативного індуктивного ефекту атомів галогену в циклогексеновому фрагменті;

2) зменшується кислотність *орто*-протонів в залежності від замісників у положеннях 1 і 4 в наступному ряду:

ArCON > ArSO₂N > ArCOON > ArSO₂ON >> AlkON;

3) σ-електроноакцепторність замісників в положеннях 2,3 і 5,6 циклогексенового фрагменту знижується в ряду:

Cl > Br > ArCOO >> Me > i-Pr > t-Bu;

4) кількість замісників в циклогексеновому фрагменті.

Кислотність зв'язку С–Н зростає зі збільшенням електронної акцепторності замісників і їх кількості в циклогексеновому ядрі. Більш важливе значення має негативний ефект надсупряження (взаємодія неподіленої електронної пари атому Нітрогену або Оксигену з розпушуючою орбіталью зв'язку С–Н: $n_{\sigma}N(O) \rightarrow \sigma^*C$ –Н). Ця взаємодія збільшується зі зменшенням енергетичної щілини (при збільшенні енергії $n_{\sigma}N(O)$ і зменьшенні енергії σ^*C –Н), а також зі збільшенням перекриття між взаємодіючими орбіталями (максимальна взаємодія спостерігається при паралельності взаємодіючих орбіталей, яке відсутнє при їх ортогональному розташуванні). Оскільки енергію σ^*C –Н умовно можна прийняти постійною, то ефективність взаємодії визначається енергією $n_{\sigma}N(O)$. При цьому $n_{\sigma}O$ має більшу енергію, чім $n_{\sigma}N$.

Примусове дегідрогалогенування проведено в присутності триетиламіну в сухому хлороформі або діетиловому етері.

Циклогексенові структури **4.56а,а, 4.58а, 4.62а, 4.60б, 4.63а, 4.61а, 4.64а, 4.57а, 4.59а, 4.37а**, у яких атом Гідрогену знаходиться в *орто*-положенні по відношенню до карбонільного атому Карбону, в результаті примусового дегідрогалогенування елімінує молекулу галогеноводня з утворенням відповідних хінонмоноімінів **4.35а, 4.36а, 4.38а–4.41а, 4.426, 4.43а–4.45а** (схеми 4.9–4.12).





Ar = C₆H₅ (**a**); R¹ = H, R² = CH₃ (**4.62**, **4.43**); R¹ = CH₃, R² = H (**4.64**, **4.44**); R¹ = H, R² = *i*-Pr (**4.63**, **4.45**).

Циклогексенові структури 4.65а,6, 4.67а,6, 4.68а,6, 4.69а,6, 4.70а-г, 4.71а,г, 4.46а, 4.72а, у яких атом Гідрогену знаходиться в *орто*-положенні по відношенню до імінного атому Карбону, елімінує молекулу хлороводню при примусовому дегідрохлоруванні. В результаті отримані відповідні хінонмоноіміни 4.66а,6, 4.47а, 4.48а-г, 4.49а,г, 4.50а,6-4.52а,6, 4.53а (схема 4.13).

$$X \xrightarrow{Cl}_{R^{2}} \stackrel{H \ Cl}{R^{3}} \stackrel{R^{1}}{\longrightarrow} \stackrel{Et_{3}N}{\longrightarrow} \stackrel{X-}{\longrightarrow} \stackrel{N=}{\longrightarrow} \stackrel{R^{1}}{\longrightarrow} \stackrel{R^{1}}{\longrightarrow} \stackrel{(4.13)}{\longrightarrow} \qquad (4.13)$$

$$4.65a,6, 4.67a,6, \qquad 4.66a,6, 4.47a, \qquad 4.68a,6, 4.69a,6, \qquad 4.48a-r, 4,49a,r, \qquad 4.70a-r, 4.71a,r, \qquad 4.50a,6, 4.51a,6, \qquad 4.46a, 4.72a \qquad 4.52a,6, 4.53a$$

 $Ar = C_{6}H_{5} (a), 4-CH_{3}C_{6}H_{4} (6), 4-ClC_{6}H_{4} (B), 4-NO_{2}C_{6}H_{4}(r); X = ArCO C_{6}H_{5} (a), (4.48-4.52, 4.65-4.71), ArSO_{2} (4.46, 4.47, 4.53, 4.72); R^{1} = CH_{3}, R^{2} = H, R^{3} = Cl (4.46, 4.47); R_{1} = CH_{3}, R^{2} = R^{3} = Cl (4.65, 4.66); R^{1} = R^{3} = CH_{3}, R^{2} = Cl (4.48, 4.70); R^{1} = R^{3} = i-Pr, R^{2} = Cl (4.49, 4.71); R^{1} = R^{2} = CH_{3}, R^{3} = Cl (4.50, 4.67); R^{1} = i-Pr, R^{2} = CH_{3}, R^{3} = Cl (4.51, 4.68); R^{1} = CH_{3}, R^{2} = i-Pr, R^{3} = Cl (4.52, 4.69); R^{1} = R^{3} = Cl, R^{2} = CH_{3}, (4.53, 4.72).$

Циклогексенові структури, похідні N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів (4.73а–4.75, 4.77–4.82а, 4.83б,), що містять атом Гідрогену в *орто*-положенні до імінного атому C⁵, для яких відсутній процес *Z*,*E*-ізомеризації, тобто існують тільки у вигляді *E*-ізомерів, дегідрохлоруванню не піддавалися (схема 4.14). Дані циклогексенові структури є стійкими внаслідок неможливості реалізації взаємодії n_{σ} N— σ *C–H_e, які приводять до викиду протону.



4.73a-4.82a, 4.836, 4.84a,6

Ar = C₆H₅ (**a**), 4-CH₃C₆H₄ (**6**); X = ArCO (4.84), ArSO₂(4.73-4.83); R¹ = CH₃, R² = R³ = Cl (4.73); R¹ = CH₃, R² = Cl, R³ = H (4.74); R¹ = R² = CH₃, R³ = H (4.75); R¹ = *i*-Pr, R² = CH₃, R³ = H (4.76); R¹ = CH₃, R² = *i*-Pr, R³ = H (4.77); R¹ = R² = CH₃, R³ = Cl (4.78); R¹ = *i*-Pr, R² = CH₃, R³ = Cl (4.79); R¹ = CH₃, R² = *i*-Pr, R³ = Cl (4.80); R¹ = R³ = CH₃, R² = Cl (4.81); R¹ = R³ = *i*-Pr, R² = Cl (4.82); R¹ = R³ = *t*-Bu, R² = H (4.83); R¹ = *t*-Bu, R² = R³ = Cl (4.84).

Бромовмісні циклогексенові структури, у яких атом Гідрогену знаходиться як в орто-положенні по відношенню до карбонільного атому Карбону (4.85) так і в ортоположенні по відношенню до імінного атому Карбону (4.81, 4.86а-4.90а, 4.916-4.936, 4.54а), примусовому дегідробромуванню не піддаються (схеми 4.15, 4.16), ймовірно, внаслідок низької С-Н кислотності (атом Брому є менш електроноакцепторним, ніж атом Хлору), в той же час для аналогічних хлорпохідних здійснюється довільне дегідрохлорування з утворенням відповідних хінонімінів (4.36, 4.40, 4.47).



Таким чином, аналіз експерименту показує, що циклогексенові структури – похідні N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів піддаються дегідрогалогенуванню в тому випадку, якщо атом Гідрогену перебуває біля *sp*³-гібридного атому Карбону в орто-положенні до карбонільного атому Карбону. Якщо атом Гідрогену перебуває біля sp^3 -гібридного атому Карбону в *орто*-положенні до імінного атому Карбону, то дегідрогалогенуванню піддається тільки Z-ізомер. Саме В цьому випадку здійснюється взаємодія $n\sigma N \rightarrow \sigma^* CH_e$, що сприяє відриву протону. При існуванні циклогексенової структури тільки вигляді Е-ізомеру дегідрохлорування У відбувається тільки для сполук з атомами Хлору біля *sp*³-гібридних атомів Карбону, так як за рахунок негативного індуктивного ефекту атомів Хлору зв'язок СН стає більш поляризованим.

У разі похідних N-ароїл-1,4-бензохінонімінів, замісник біля атому Нітрогену є значно більш електроноакцепторним, ніж для сульфонілпохідних, що сприяє більшої поляризації зв'язку CH біля sp^3 -гібридного атому Карбону. Внаслідок цього атом Гідрогену стає більш кислим, а процес дегідрохлорування відбувається значно легше, що не дозволяє отримувати відповідні моно-, а тільки полігалогенвмісні продукти. Дегідробромування не відбувається внаслідок менших електроноакцепторних властивостей атомів Брому. 4-Ароїліміно-6-*трет*-бутил-2,3,5,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-они (**4.84**) внаслідок значного позитивного індуктивного ефекту *трет*-бутильної групи збільшують електронну густина на зв'язку CH, внаслідок чого атом Гідрогену стає менш кислим, що робить ці сполуки стійкими до дегідрохлорування.

При бромуванні N-бензоїл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів **4.94а** отримано 2,6-диметил-3,6-дибром-5-ароїлокси-2-циклогексен-1,4-діон **4.95**, у якого відповідно даним РСА атом H і група CH₃ біля sp^3 -гібридних атомів C⁵ і C⁶ розташовані *транс*-діаксіально відносно площини циклогексенового ядра. При примусовому дегідробромуванні 2-циклогексен-1,4-діон **4.95** елімінування бромоводня не спостерігається внаслідок неможливості реалізації взаємодії $n_{\sigma}O \sigma^*C-H_e$ через ортогональність розглянутих орбіталей (схема 4.17).

$$R^{1} = R^{2} = CH_{3}, R^{3} = CH_{3}, R^{3} = i-Pr$$

$$(4.17)$$

$$R^{1} = R^{2} = CH_{3}, R^{3} = i-Pr$$

$$(4.17)$$

$$R^{1} = R^{2} = CH_{3}, R^{3} = i-Pr$$

$$(4.17)$$

$$(4.17)$$

$$(4.17)$$

$$(4.17)$$

$$(4.17)$$

$$(4.17)$$

При бромуванні N-ароїл-1,4-бензохінонімінів без алкільних замісників в хіноїдному ядрі були отримані 2,3,6-трибром-5-ароїлокси-1,4-бензохінони **4.55**. Їх утворення, найімовірніше, відбувається в результаті дегідрогалогенування циклогексенової структури, аналогічній структурі **4.95**, в якій атом Гідрогену розташований екваторіально



Склад і будова синтезованих сполук доведені даними спектрів ЯМР ¹Н, ЯМР ¹³С (таблиці Б.7, Г.3) і даними елементного аналізу (таблиця А.7).

На підставі вищевикладеного можна зробити наступні висновки:

- довільне дегідрогалогенування циклогексенових структур не залежить від об'єму замісника біля атому, а обумовлено домінуючою взаємодією n_σO– σ*C–H_e і мінорним n_σN–σ*C–H_e, тому при наявності двох атомів Гідрогену переважає завжди відщеплення атому Гідрогену з *орто*-положення до карбонільного атому Карбону;
- низька стійкість галогеновмісних циклогексенових структур похідних Nароїл-1,4-бензохінонмоноімінів в порівнянні з ArSO₂ похідними обумовлена більшими електроноакцепторними властивостями ArCO групи і, відповідно, більшою С–Н кислотністю протонів в *орто*-положенні до імінного атому Карбону. Дегідрогалогенування відбувається практично для всіх виділених циклогексенових структур;
- 3) у зв'язку з тим, що дегідрогалогенування можливе тільки для *цис*-ізомерів (*цис*-розташування замісника біля атому Нітрогену по відношенню до C=C зв'язку циклогексенового ядра) на хід дегідрогалогенування галогенвмісних циклогексенових структур впливає можливість і наявність процесу *Z*,*E*ізомеризації: в разі похідних N-ароїл-1,4-бензохінонімінів, для яких значення бар'єру *Z*,*E*-ізомеризації значно менше, ніж для сульфонілпохідних, процес дегідрогалогенування відбувається значно легше;
- 4) для циклогексенових структур похідних N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів на відміну від ароїлпохідних дегідрогалогенування є можливим тільки для Z-ізомеру, тобто тільки в цьому випадку можлива взаємодія $n_{\sigma}N \rightarrow \sigma^*C-H$, яка послаблює зв'язок C–H в *орто*-положенні до імінного атому Карбону. В разі *E*-ізомерів дегідрогалогенування відбувається тільки для хлорпохідних циклогексенових структур при відсутності алкільних замісників біля sp^3 -гібридного атому Карбону – сполук зі значною поляризацією зв'язку C–H біля sp^3 -гібридного атому Карбону;
- 5) на процес дегідрогалогенування позначається і електронний характер і положення замісників в хіноїдному ядрі, в разі арилсульфонілпохідних дегідрогалогенування відбувається тільки при наявності в ядрі циклогексенової структури донорних замісників в *орто*-положенні по відношенню до карбонільного атому Карбону;

- 6) впливає просторове розташування атому Гідрогену біля *sp³*-гібридного атому Карбону (атом Гідрогену біля *sp³*-гібридного атому Карбону, що відходить, повинен розташовуватися екваторіально, просторове розташування галогену, що відходить, принципового значення не має);
- 7) галогенвмісні циклогексенові структури стабільні тільки при відсутності сильних вищевказаних взаємодій.

РОЗДІЛ 5. РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ЦИКЛОГЕКСЕНОВИХ ПОЛІГАЛОЇДНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ N-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,4-ХІНОНІМІНІВ

Виходячи з будови 4-арилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-онів **5.1**, 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексенів **5.2** і 4арилсульфоніліміно-1,2,3,4-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталінів **5.3** можна припустити наступні типи їх реакції:

1. Реакції приєднання за системою супряжених зв'язків, що характерні для нециклічних систем супряжених зв'язків.

2. Реакції, що пов'язані з елімінуванням двох атомів Хлору біля *sp*³-гібридних атомів Карбону з відновленням хіноїдної системи, здатної в подальшому до перетворень, характерних для таких систем.

3. Реакції нуклеофільного заміщення атомів Хлору як біля sp^3 -, так і біля sp^2 -гібридних атомів Карбону.

Циклогексенові структури:



X, Y = O, NH, NOH, NR, NOR, NAcyl, NOAcyl і інші повинні володіти характерними властивостями, що відрізняють їх як від хіноїдних структур, так і від ненасичених нециклічних супряжених систем:

 $X = \underbrace{ \begin{array}{c} \\ \end{array}} = Y \quad \text{ta} \quad X = C - C = C - C = Y$

X, Y = O, NH, NOH, NR, NOR, NAcyl, NOAcyl i inmi.

Раніше вивчено дію відновників (Zn в етановій кислоті і гідросульфіт натрію у воді) на поліхлорпохідні циклогексенові структури **5.1, 5.2, 5.3**, яке призводить до елімінування двох атомів Хлору і утворення відновленої форми хіноніміну [358–365].



Діалкілфосфіти і триметилсилілдіалкілфосфіти в реакціях з 4-арилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-онами поводяться подібно відновникам: відщеплюються 2 атоми Хлору і відновлюється бензоїдна структура з утворенням сполук **5.7а,б**, приєднання діалкілфосфітів і триметилсилілдіалкілфосфітів не спостерігається [358–360, 362, 363]:



Alk = CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇; Ar = 4-Tol (**a**), 4-ClC₆H₄ (**6**)

Дія діалкілфосфітів на 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлорциклогексени-2 призводить, як і у випадку з моноарилсульфонілімінами, до дехлоруванню і відновленню бензоїдної структури [361, 365]:



Ar = 4-CH₃C₆H₄ (**a**), 4-ClC₆H₄ (**6**); Alk = C₅H₁₁, C₂H₅, i-Pr

В реакції 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлорциклогексенів-2 з триметилсилілдіізопропілфосфітом виділяється єдиний продукт – діізопропіл-(N-арилсульфоніламідо-2,3,5,6-тетрахлорфеніл-N-арилсульфоніл)амідофосфат **5.7а,6**, що говорить про однозначність шляху перебігу реакції: 1,6-приєднання з одночасним елімінуванням двох атомів Хлору і подальшим гідролізом продукту реакції.



 $Ar = 4-CH_3C_6H_4$ (**a**), $4-ClC_6H_4$ (**6**)

На відміну від хінонмоно- і діімінів бензоряду, з якими діалкілфосфіти поводяться як відновники, в реакціях з 4-арилсульфоніліміно-2,2,3,3-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталінами відбувається утворення N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінів. Утворення хіноїдної структури пояснюється більш низькими окисно-відновними потенціалами N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінон-4-імінів в порівнянні з відповідними N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінами [361, 365]:



В реакції полігалоїд похідних циклогексенових структур з вторинними амінами реалізується тільки нуклеофільне заміщення атому Хлору біля *sp*²-гібридного атому Карбону С² [360, 363].

4-Арилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-они з морфоліном утворюють 4-арилсульфоніліміно-2-морфоліно-3,5,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-они [360, 363–365]:



 $Ar = 4-CH_3C_6H_4$ (**a**), $4-ClC_6H_4$ (**6**)

Піперидин в реакціях з гексахлорциклогексенами поводиться подібно морфоліну, тобто відбувається нуклеофільне заміщення атому Хлору [363, 364]:



 $Ar = 4-CH_3C_6H_4$ (**a**), $4-ClC_6H_4$ (**6**)

Взаємодія 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлорциклогексенів-2 з морфоліном і піперидином відбувається також за схемою нуклеофільного заміщення атому Хлору біля *sp*²-гібридного Карбону з утворенням сполук **5.11а–г** [359, 364]:



Ar = 4-CH₃C₆H₄ (**a**,**6**), 4-ClC₆H₄ (**b**,**r**); Z = O (**a**,**b**), CH₂ (**6**,**r**)

При взаємодії сполук **5.3а–в** з морфоліном утворюється 2-хлор-3-морфоліно-1,4-нафтохінон **5.12**. Схема цієї реакції включає, ймовірно, відщеплення двох атомів Хлору з утворенням N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохіноніміну з подальшим нуклеофільним заміщенням атому Хлору в α-положенні до карбонільної групи. Утворені продукти **5.13а–в** дуже чутливі до дії вологи і легко гідролізуються з утворенням 2-хлор-3-морфоліно-1,4-нафтохінону **5.12а–г** [361, 365]:



 $Ar = 4-CH_3C_6H_4$ (**a**), $4-ClC_6H_4$ (**b**), C_6H_4 (**b**)

Активність нітрогенвмісних гетероциклів в реакціях з циклогексеновими сполуками зменшується зі зниженням їх кислотності в ряду:



Індол, що володіє осно́вними властивостями, в реакцію з циклогексеновими структурами не вступає. В реакції з амфотерним бензімідазолом утворюється важкораз'єднувана суміш, що складається з вихідних речовин, що не прореагували, продуктів гідролізу і продуктів перетворень, ідентифікувати які не вдалося.

Реакція азидної кислоти з 4-ди-*пара*-толілсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2циклогексен-1-оном **5.1a** відбувається тільки в одному напрямку з утворенням продукту нуклеофільного заміщення атому Хлору біля sp^2 -гібридного атому Карбону С²:



Індивідуальні продукти взаємодії 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлорциклогексенів-2 **5.2а,б** з азидною кислотою виділити не вдалося. В результаті реакції утворюється важкораз'єднувана суміш, ідентифікація якої утруднена через утворення продуктів гідролізу

4-Арилсульфоніліміно-2,2,3,3-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіни **5.3а–в** через відсутність фрагменту, що містить *sp*²-гібридний Карбон, в реакцію з азидом натрію не вступають.

В реакції 4-арилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-онів з піридином виділені відповідний арилсульфамід і продукт нуклеофільного заміщення атому Хлору на піридиній-іон, що утворився в результаті гідролізу 2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1,4-діону [364, 367]:



$$Ar = 4-CH_{3}C_{6}H_{4}(\mathbf{a}), 4-ClC_{6}H_{4}(\mathbf{\delta})$$

N-(3,6-Діоксо-2,4,4,5,5-пентахлор-1-циклогексен)піридиній хлорид **5.16** світло-жовтого кольору при стоянні на світлі або при дії на його розчин в хлороформі ультрафіолету утворює N-(3,6-діоксо-2,4,4,5,5-пентахлор-1-циклогексен)піридиній хлорид **5.17** червоного кольору внаслідок елімінування двох атомів Хлору:

Взаємодія 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлорциклогексенів-2 з піридином відбувається аналогічно з утворенням світло-жовтих продуктів **5.18а,6** [367]:



 $Ar = 4 - CH_3C_6H_4$ (**a**), $4 - ClC_6H_4$ (**б**)

N-(3,6-ди-*пара*-толуолсульфоніліміно-2,4,4,5,5-пентахлор-1-циклогексен)піридиній хлорид **5.18а,6**, так само під дією УФ-опромінення змінює колір на вишневочервоний внаслідок елімінування двох атомів Хлору з утворенням N-(3,6-ди-*пара*толілсульфоніліміно-2,4,5-трихлор-1,4-циклогексадієн)піридиній хлориду **5.19а,6**.

4-Арилсульфоніліміно-2,2,3,3-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіни **5.3а–в** в реакцію з піридином не вступають через відсутність атомів Хлору біля *sp*²гібридних атомів Карбону, як і в поліхлорпохідних циклогексенових структурах бензоряду.

1,4-Діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен **5.2а,6** з арилсульфіновими кислотами реагують за схемою 1,6-приєднання з одночасним елімінування двох атомів Хлору від sp^3 -гібридних атомів Карбону, нуклеофільного заміщення атомів Хлору не спостерігається [368].

Для подальшого дослідження реакційної здатності напівхіноїдних сполук взяті, крім раніше досліджених 4-арилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-онів 5.1а-в, 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексенів 4-арилсульфоніліміно-2,2,3,3-тетрахлор-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-онів 5.7б.в. **5.3а-в**, ряд напівхіноїдних сполук, що містять атоми Гідрогену біля *sp*³-гібридних атомів Карбону циклогексенового кільця: 4-арилсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-они 5.20а-в, 5.6-дибром-4-фенілсульфоніліміно-2-циклогексен-1он 5.21, 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,6-тетрахлор-2-циклогексен 5.226,в, 1,4діарилсульфоніліміно-5,6-дибром-2-циклогексен 5.23а-в. 4-арилсульфоніліміно-2,2,3-трихлор-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-они 5.24а-в, 4-арилсульфоніліміно-2,3дигалоген-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-они 5.25, 5.266, і 2,3-дихлор-1,4-ди-парахлорфенілсульфоніліміно-1,2,3,4-тетрагідронафталін 5.22.





Ar=C₆H₅ (**a**), 4-CH₃C₆H₄ (**б**),4-CIC₆H₄ (**в**); Hlg=Cl (**5.25**), Br (**5.26**). Сполуки **5.1–5.3, 5.20–5.27** описані в роботах [231, 327–330, 369].

5.1. Реакція відновлення

Дія відновників Na₂S₂O₄ в AcOH на напівхіноїдні сполуки **5.20а–в, 5.24а–в, 5.27** призводить до елімінування однієї молекули хлороводню і відновленню бензоїдної структури (схеми 5.1–5.3)



 $Ar=C_{6}H_{5}(\mathbf{a}), 4-CH_{3}C_{6}H_{4}(\mathbf{6}), 4-CIC_{6}H_{4}(\mathbf{B}).$

Взаємодія ж напівхіноїдних сполук **5.21**, **5.22**, **5.23а–в**, **5.25**, **5.266**, **в** з цинком в етановій кислоті призводить до дегалогенуванню з утворенням хінонімінів з подальшим відновленням останніх до похідних *пара*-амінофенолів або *пара*-фенілендіамінів (схеми 5.4–5.7).





Ar = $C_6H_5(\mathbf{a})$, 4-CH₃C₆H₄ (**6**), 4-CIC₆H₄ (**B**); Hlg = CI (**5.25**), Br (**5.26**).

Будову сполук **5.28а–в**, **5.29а–в**, **5.31**, **5.34а–в**, **5.356**, **в** доведено зустрічним синтезом за методиками, наведеними в роботах [10, 36, 100, 219, 327, 330, 363, 365, 369].

Будову сполук 5.30 доведено зустрічним синтезом (схема 5.8).



5.2. Реакція з N-вмісними гетероциклами

Взаємодія напівхіноїдних сполук **5.1**, **5.2**, **5.37** з бензтриазолом призводить до 2,3-дибензтриазоліл-5,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1,4-діону **5.14** (схема 5.9).



Схема цієї реакції включає, ймовірно, на першій стадії гідроліз поліхлорпохідних циклогексенових структур до відповідного сульфаміду і 2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1,4-діону, який потім вступає в реакцію нуклеофільного заміщення атомів Хлору біля sp^2 -гібридних атомів Карбону.

177

Нуклеофільна атака відбувається одночасно за двома реакційними центрами, оскільки при зменшенні кількості введеного в реакцію бензтриазолу змінювався не якісний склад суміші, а лише кількість продукту реакції: при співвідношенні сполуки **5,1а**–бензтриазол – 1:2 вихід продукту реакції склав 87%, при співвідношенні 1:1,5 – 60,7%, а при еквімолярному співвідношенні – 38,4 % [366].

Речовина **5.14** була виділена в двох кристалічних формах – жовтої (**A**) і червоної (**Б**). Спочатку виділяється форма **A**, яка переходить в форму **Б** під дією тепла в кристалічному стані або в спиртовому розчині. При перекристалізації обох форм з етанолу утворюється форма **Б**. У розчині при звичайних умовах ці форми не помітні і не розділяються методом ТШХ. Спектри ЯМР ¹Н і ¹³С розчинів форм **A** і **Б** при кімнатній температурі ідентичні.

Передбачалося, що сполука **5.14** в кристалічному стані існує у вигляді двох конформерів, що відрізняються взаємним розташуванням бензотриазольних кілець [366].

За результатами РСА більш стійкої форми **Б** сполуки **5.14**, фрагмент напівхіноїдних структур C^1 , C^2 , C^3 , $C^4 \in$ плоским в межах 0,008Å. Виходи атомів C^5 і C^6 з середньо-квадратичної площини наведені на малюнку 5.1.

Розташування атомів Хлору біля sp^3 -гібридних атомів Карбону С⁵ і С⁶ близьке до аксіального і екваторіального (рисунок 5.2), що раніше було визначено для подібних сполук, що мають напівхіноїдні структури за результатами ЯКР ³⁵Cl спектральних досліджень [329].



R=бензотриазоліл-1

Рис. 5.1. Напівхіноїдний фрагмент 2,3-ди(бензотриазоліл-1)-5,5,6,6-тетрахлор-2циклогексен-1,4-діону **5.14** за даними РСА.



Рис. 5.2. Аксіальне і екваторіальне розташування атомів Хлору біля *sp*³-гібридних атомів Карбону в сполуці **5.14** за даними РСА

Обидва бензтриазолільні фрагменти є плоскими (фрагмент $1 - C^7 - C^{12}$, $N^1 - N^3$, фрагмент $2 - C^{13} - C^{18}$, $N^4 - N^6$), між собою утворюють кут 53,5 град. Кут між фрагментом 1 і напівхіноїдним фрагментом є 45,3 град, між фрагментом 2 и напівхіноїдним фрагментом – 49,5 град (рисунок 5.3).

Таким чином, показано, що стійкою формой Б сполуки 5.14 є *транс*-ізомер.



Рис. 5.3. Будова молекули 2,3-ди(бензотриазоліл-1)-5,5,6,6-тетрахлор-2циклогексен-1,4-діону **5.14** за даними РСА

Поліхлорпохідні напівхіноїдні структури нафторяду **5.3а–в**, як і передбачалося, в реакції з усіма вищезгаданими гетероциклами в аналогічних умовах не вступають.

5.3. Реакція с арилсульфіновими кислотами

Відомо, що при взаємодії галогензаміщених N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів з арилсульфіновими кислотами реакція здійснюється в два етапи: спочатку відбувається нуклеофільне заміщення атому галогену у другому положенні хіноїдного ядра на арилсульфонільний залишок, надалі відбувається 6,1-приєднання другої молекули арилсульфінової кислоти [56, 145, 147, 148, 370] (схема 5.10).

$$ArSO_{2}-N = \bigvee_{R^{1} = R^{2}}^{Hlg} O \xrightarrow{Ar'SO_{2}Na}_{AcOH} \xrightarrow{ArSO_{2}} N \xrightarrow{SO_{2}Ar'}_{OH}$$
(5.10)
$$R^{1}=H, R^{2}=Cl; R^{1}-R^{2}= \swarrow$$

При проведенні реакції в киплячій етановій кислоті спостерігається тільки 6,1приєднання арилсульфінової кислоти [141]. При взаємодії напівхіноїдних сполук **5.26,в** з арилсульфіновими кислотами утворюються N,N,N'-триарилсульфоніл-2,3,5,6тетрахлор-1,4-фенілендіаміни **5.38а–г**, тобто реакція відбувається з елімінуванням двох атомів Хлору і подальшим 1,6-приєднанням арилсульфінової кислоти (схема 5.11).



 $\textbf{5.2:} \ Ar = 4 - CH_3C_6H_4 \ \textbf{(a)}, \ 4 - ClC_6H_4 \ \textbf{(b)}; \ \textbf{5.38:} \ Ar = 4 - CH_3C_6H_4 \ \textbf{(a,b)}, \ 4 - ClC_6H_4 \ \textbf{(b,r)}; \ Ar' = C_6H_5 \ \textbf{(a,b)}, \ 4 - CH_3C_6H_4 \ \textbf{(b,r)}.$

Відповідно, при взаємодії N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів **5.39а,6** з арилсульфіновими кислотами можна очікувати два напрямки реакції: 6,1-приєднання або нуклеофільне заміщення атому Хлору в положенні 2 хіноїдного ядра з подальшим 6,1-приєднанням. Встановлено, що сполуки **5.39а,6**, незалежно від умов проведення реакції (при кімнатній температурі або в киплячій етановій кислоті), реагують з арилсульфіновими кислотами тільки за схемою 6,1приєднання з утворенням продуктів **5.40а–в** (схема 5.12). Полігалоїдні напівхіноїдні структури – 4-арилсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-они **5.20а,6** в результаті реакції з арилсульфіновими кислотами утворюють ті ж самі продукти **5.40а–в**. Отже, в цьому випадку, процесу 6,1-приєднання передує дегідрохлорування з утворенням хінонімінів **5.39а,6** (схема 5.12).



5.30, 5.39: Ar = C₆H₅ (**a**), 4-CH₃C₆H₄ (**6**); **5.40**: Ar = C₆H₅ (**a**, **6**), 4-CH₃C₆H₄ (**b**); Ar' = C₆H₅ (**a**), 4-CH₃C₆H₄ (**6**, **b**).

При взаємодії напівхіноїдних сполук **5.1а–в** з арилсульфіновими кислотами утворюється суміш продуктів 6,1-приєднання **5.40** і заміщення **5.41** (схема 5.13).



5.1 : Ar = C₆H₅ (**a**), 4-CH₃ C₆H₄ (**b**), 4-CIC₆H₄ (**b**); **5.40**, **5.41** : Ar = C₆H₅ (**a**, **б**), 4-CH₃ C₆H₄ (**b**), 4-CIC₆H₄ (**r**, **д**); Ar' = C₆H₅ (**a**, **b**, **r**), 4-CH₃C₆H₄ (**д**).
У реакціях як N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінів **5.42а,6**, так і напівхіноїдних сполук на їх основі **5.3а,6**, **5.21а–в**, **5.25** з арилсульфіновими кислотами в киплячій етановій кислоті, як правило, спостерігалося утворення продукту послідовного нуклеофільного заміщення і 6,1-приєднання **5.43а–е** (схема 5.14).



 $\begin{aligned} \textbf{5.3, 5.24, 5.25, 5.26}: & \operatorname{Ar} = C_6H_5\left(\textbf{a}\right), 4\text{-}CH_3C_6H_4(\textbf{6}); \textbf{5.43}: \operatorname{Ar} = C_6H_5(\textbf{a}, \textbf{6}), 4\text{-}CH_3C_6H_4\left(\textbf{b}-\textbf{e}\right); \\ & \operatorname{Ar}' = C_6H_5\left(\textbf{a}, \textbf{b}, \textbf{д}\right), 4\text{-}CH_3C_6H_4\left(\textbf{6}, \textbf{r}, \textbf{e}\right); \\ & \operatorname{X} = Cl\left(\textbf{a}-\textbf{r}\right), H\left(\textbf{д}, \textbf{e}\right). \end{aligned}$

І лише в разі напівхіноїдної сполуки **5.246** спостерігалося, поряд з основним продуктом **5.43**г, утворення продукту 6,1-приєднання **5.44** (схема 5.15).



Ймовірно, відмінності в напрямку реакції N-арилсульфонілпохідних бензо- і нафторядів викликані відмінністю в їх ОВП. Як відомо, ОВП бензохінонімінів вище, ніж нафтохінонімінів [56]. Відповідно, в умовах проведення реакції N-арилсульфоніл-1,4-бензохіноніміни **5.39** і їх попередники **5.20** прагнуть перейти в більш стійку відновлену форму, що і є рушійною силою процесу 6,1-приєднання.

Також відомо, що пентахлорпохідні **5.20** легко піддаються дегідрогалогенуванню з утворенням відповідних тетрахлорзаміщених хінонімінів **5.39**, тоді як для гексахлорпохідних **5.1** в багатьох вивчених реакціях хіноніміни **5.39** не виділялися і не виявлялися в якості проміжного продукту [363].

Нуклеофільне заміщення в бензоряду спостерігається лише для напівхіноїдних сполук **5.1**, які не здатні в умовах проведення реакції утворювати хіноїдну форму [363] і, відповідно, продукти 6,1-приєднання. Ймовірно, спочатку відбувається нуклеофільне заміщення атому Хлору біля sp^2 -гібридного атому Карбону С², що спостерігалося раніше в реакції з морфоліном, піперидином [363] і піридином [367], а також спостерігалося в реакції з азидною кислотою [371]. Потім відбувається елімінування молекули Cl₂ з утворенням хіноїдної структури, яка приєднує

молекулу арилсульфінової кислоти за схемою 6,1-приєднання, в результаті чого і утворюються кінцеві продукти **5.41**.

Для N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **5.42** через менші значення ОВП і, відповідно, більші їх стабільності, характерні не реакції 6,1-приєднання, а подібно попередньої реакції початкове нуклеофільне заміщення галогену біля sp^2 -гібридного атому Карбону C². Напівхіноїдні сполуки **5.3а**, **6**, **5.24а–в**, **5.25** в умовах реакції, ймовірно, утворюють відповідні хіноніміни, так як відомо, що при взаємодії тетрахлорпохідних напівхіноїдних структур **5.3** з діалкілфосфітами хіноніміни **5.42** утворюються як проміжні продукти [361, 365]. Для сполук **5.24**, **5.25**, як показано нижче, характерна реакція дегідрогалогенування з утворенням відповідних хінонімінів. Хіноніміни, що утворюються, далі вступають в реакцію нуклеофільного заміщення атому Хлору біля атому Карбону C² з утворенням 2-арилсульфонілзаміщених хінонімінів, що мають, ймовірно, більш високий ОВП, ніж вихідні хлорзамещені хіноніміни, для яких характерна, як і для сполук **5.39**, реакція 6,1-приєднання.

Таким чином, якщо для напівхіноїдних полігалоїдних сполук можливо елімінування молекули галогеноводню або хлору з утворенням відповідних хінонімінів, то їхня реакція з арилсульфіновими кислотами відбувається так, як і для відповідних *пара*-хінонімінів (див. схеми 5.12, 5.14).

5.4. Реакція с тозилгідразином

Напівхіноїдні полігалоїдні сполуки **5.1а–в, 5.26,в, 5.3а–в** з тозилгідразином в єтанолі не взаїмодіють – виділені лише продукти гідролізу і дегідрогалогенування (схемы 5.16, 5.17).



 $Ar = C_6H_5(\mathbf{a}), 4-CH_3C_6H_4(\mathbf{6}), 4-CIC_6H_4(\mathbf{B}).$

В аналогічних умовах напівхіноїдні сполуки **5.4а,6** легко дегідрогалогенують з утворенням проміжних хінонімінів **5.39**, які за схемою 6,1-приєднання приєднують тозильний залишок з виділенням азоту (схема 5.18).



(5.18)

 $Ar = C_6H_5(\mathbf{a}), 4-CH_3C_6H_4(\mathbf{6}), 4-CIC_6H_4(\mathbf{B}).$

Реакція тозилгідразину з напівхіноїдними сполуками нафторяду **5.24а–в**, **5.25**, **5.26а,б** добре узгоджується з вищенаведеним припущенням про відщеплення HHlg на першій стадії. Утворені нафтохіноніміни **5.42а–в**, **5.48**, **5.49а,б** реагують з тозилгідразином з утворенням 4-арилсульфоніламідо-4-*пара*-толілсульфонілгідра-зидо-2,3-дихлор-1,4-дигідронафталін-1-онів **5.20а–в** і 4-діазид-2-*пара*-толілсульфоніл-1,4-нафтохінону **5.51** (схеми 5.19, 5.20), ідентичних продуктам реакції тозилгідразину зі сполуками **5.42а–в**, **5.48**, **5.49а,б** [198, 372].



Ar = $C_6H_5(\mathbf{a})$, 4-CH₃C₆H₄ (**6**), 4-CIC₆H₄ (**B**)



Ar = 4-CH₃C₆H₄ (a), 4-CIC₆H₄ (**6**); Hlg = CI (**5.25**, **5.48**), Br (**5.26**, **5.49**)

2,3-Дихлор-1,4-ди-*пара*-хлорфенілсульфоніліміно-1,2,3,4-тетрагідронафталін **5.27**, не здатний до дегідрохлорування, тому з тозилгідразином не реагує.

Його аналоги в бензоряду – напівхіноїдні сполуки **5.21а–в** – в реакції з тозилгідразином лише піддаються дебромуванню з утворенням відповідних хінондіімінів, що мають високий ОВП і відновлюються в умовах реакції до відповідних фенілендіамінів **5.52а–в** (схема 5.21)



Ar = $C_6H_5(\mathbf{a})$, 4-CH₃C₆H₄ (**\mathbf{0}**), 4-CIC₆H₄ (**\mathbf{B}**)

Таким чином, напівхіноїдні сполуки, що містять атоми Хлору і Гідрогену біля *sp³*гібридних атомів Карбону, які здатні елімінувати молекулу галогеноводню, реагують з тозилгідразином аналогічно відповідним *пара*-хінонімінам (див. схеми 5.18–5.20).

5.5. Реакція с азидною кислотою

На відміну від гексахлорвмісних напівхіноїдних сполук **5.1**, в якості кінцевих продуктів реакції пентахлорвмісних напівхіноїдних сполук **5.20а,6** з азидом натрію (в киплячій етановій кислоті) виділено 2-азидо-4-арилсульфоніл-3,5,6-трихлор-1,4-бензохіноніміни **5.53а,6** (схема 5.22).



 $Ar = 4-CH_3C_6H_4$ (**a**), $4-CIC_6H_4$ (**6**)

В результаті реакції сполук **5.24а,6**, **5.25 5.266,в** з азидом натрію виділено 2азидо-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни **5.54а–в**, які є ідентичними продуктам, отриманим раніше в результаті реакції N-арилсульфоніл-2-хлор(2,3-дихлор)-1,4нафтохінонімінів **5.42а–в**, **5.48**, **5.496,в** [371] (схема 5.23).



 $Ar = C_6H_5 \text{ (a)}, 4\text{-}CH_3C_6H_4 \text{ (b)}, 4\text{-}CIC_6H_4 \text{ (b)}; Hlg = CI \text{ (5.24, 5.25, 5.42, 5.48)}, Br \text{ (2.10, 2.30)}.$ 5.26, 5.49. 5.54: Ar = C₆H₅ (a), 4-CH₃C₆H₄ (6,B), 4-ClC₆H₄ (Γ); X - Cl (a,6), H (B, Γ).

1,4-Діарилсульфоніліміно-5,6-дибром-2-циклогексени **5.23а,6** при взаимодії з азидом натрію утворюють 2,6-діазидо-N,N'-діарилсульфоніл-1,4-фенілендіаміни **5.55а,6**, які при окисненні тетраацетатом свинцю утворюють 2,6-діазидо-N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондііміни **5.56а,6** (схема 5.24).

N,N'-Дифенилсульфоніл-1,4-бензохінондііміни **5.57а,6** реагують з азидом натрію за схемою 1,4-приєднання з утворенням 2-азидо-N,N'-дифенілсульфоніл-1,4фенілендіамінів **5.58а,6**, які при окисненні тетраацетатом свинцю перетворюються в 2-азидо-N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондііміни **5.59а,6**. Останні приєднують ще одну молекулу HN₃, місце розташування якої раніше не було встановлено Р.Адамсом [63, 200] (див.схему 5.24).



Ar = $4 - CH_3C_6H_4$ (a), $4 - ClC_6H_4$ (б)

Приєднання другої молекули HN₃ до хіноніміну **5.59а,6** призводит до утворення 2,6-діазидо-N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-фенілендіамінів **5.55а,6** (див. схему 5.24). Циклогексенові сполуки **5.23а,6** також утворюють сполуки **5.55а,6**. Отже для них спочатку відбувається процес дегідробромування з утворенням хіноїдної структури, потім – нуклеофільне заміщення атому Брому на групу N₃ i, нарешті, 1,4-приєднання другої молекули HN₃.

Серед полігалоїдних сполук, що містять тільки атоми Хлору біля *sp³*гібридних атомів Карбону **5.1–5.3**, реакція нуклеофільного заміщення одного атому Хлору біля *sp²*-гібридного атому Карбону в *орто*-положенні до карбонільного атому Карбону спостерігається тільки для 4-арилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2циклогексен-1-онів **5.1а–в** з утворенням 2-азидо-4-арилсульфоніліміно-3,5,5,6,6пентахлор-2-циклогексен-1-онів **5.60а–в** (схема 5.25).



 $Ar = C_{6}H_{5} (a), 4-CH_{3}C_{6}H_{4} (b), 4-CIC_{6}H_{4} (b)$

Конкуруючим процесом є елімінування молекули CI₂ з відновленням хіноїдної структури **5.39а–в** до амінофенолу **5.28а–в**.

4-Арилсульфоніліміно-2,2,3,3-тетрахлор-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-они **5.3а–в**, що не мають в своєму складі атомів Хлору біля sp^2 -гібридних атомів Карбону, не реагують з NaN₃ навіть в жорстких умовах проведення реакції (кип'ятіння в AcOH). 1,4-Діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексени **5.26,в** під дією азиду натрію елімінують молекулу CI₂ і відновлюються до 1,4діарилсульфоніламідо-2,3,5,6-тетрахлорбензолів **5.616,в** (схема 5.26).



Таким чином, в разі напівхіноїдних сполук, здатних до дегідрогалогенування, спочатку відбувається елімінування молекули хлороводню з утворенням хінонімінів з подальшим нуклеофільним заміщенням атому галогену в *орто*-положенні до карбонільного атому Карбону. Для найбільш електроноакцепторних N,N'- діарилсульфоніл-1,4-хінондіімінів, що утворюються за цією схемою, реакція закінчується наступним 1,4-приєднанням молекули HN₃.

5.6. Реакция дегідрогалогенування і її регіоспецифічність

При взаємодії полігалоїдних напівхіноїдних структур на основі N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів, що містять протони біля *sp*³-гібридних атомів Карбону, з різними реагентами спочатку відбувається процес елімінування молекули галогеноводню. У зв'язку з цим нами вивчено дегідрогалогенування напівхіноїдних сполук **5.206,в, 5.21, 5.276,в, 5.23а–в, 5.24а–в, 5.25, 5.266,в, 5.27** в середовищі хлороформу в присутності еквімолярної кількості триетиламіну при кімнатній температурі. Раніше в розділі 4 вивчена роль процесів дегідрогалогенування при галогенуванні N-заміщених *пара*-хінонімінів.

Дегідрогалогенуванню піддаються сполуки **5.206, в**, **5.21, 5.24а–в**, **5.25, 5.266, в**. При цьому, не залежно від числа протонів в напівхіноїдній структурі біля *sp³*гібридних атомів Карбону, відбувається процес елімінування однієї молекули HHlg з утворенням сполуки хіноїдної будови **5.396, в**, **5.42а–в**, **5.48, 5.496, в**, **5.62** (схеми 5.27–5.30).

Реакція дегідрогалогенування сполук **5.21**, **5.25**, **5.266**, в, які містять два атоми Гідрогену біля sp^3 -гібридних атомів Карбону, є регіоспецифічною (атом Гідрогену відходить з α -положення до карбонільного атому Карбону, а атом галогену – з α положення до імінного атому Карбону), що узгоджується з раніше отриманими даними про дегідрогалогенування полігалоїдних напівхіноїдних структур на основі 4-ароїл(арилсульфоніл)оксііміно-2,5-циклогексадієн-1-онів [347, 348, 352, 353] (див. схеми 5.27, 5.28).





 $Ar = C_6H_5 (a), 4-CH_3C_6H_4 (b), 4-CIC_6H_4 (b); Hlg = CI (5.25, 5.48), Br (5.26, 5.49).$

В разі сполук **5.206,в, 5.24а–в**, що мають один атом Гідрогену в α-положенні до імінного атому Карбону, також спостерігається дегідрогалогенування з утворенням відповідних хінонімінів (див. схеми 5.29, 5.30).



 $Ar = C_{6}H_{5} (a), 4-CH_{3}C_{6}H_{4} (b), 4-CIC_{6}H_{4} (b)$

Однак напівхіноїдні похідні хінондіімінів **5.226,в, 5.23а–в, 5.27**, що мають два атоми Гідрогену біля sp^3 -гібридних атомів Карбону, не відщеплюють галогеноводень навіть в більш жорстких умовах – при нагріванні в середовищі хлороформу в присутності надлишку Et₃N протягом декількох годин (схема 5.31).



З метою пояснення регіоспецифічності процесу дегідрогалогенування сполук 5.21, 5.25, 5.266, в. можливості дегідрогалогенування сполук 5.226, в. 5.23а-в, 5.27 нами виконано РСА сполук 5.206 і 5.25.

РСА 4-*пара*-толілсульфоніліміно-2,3-дихлор-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-ону 5.25 показав, що дані сполуки є *E*-ізомером відносно подвійного зв'язку C=C напівхіноїдного ядра (рисунок 5.4) і існує у вигляді енантіомерів **B** і Γ у співвідношенні (75:25):



Атоми Карбону С¹, С⁹, С⁸, С⁷, С⁶, С⁵, С¹⁰, С⁴ для енантіомеру **В** знаходяться в площині в межах 0.017Å (див. рис. 5.4), виходи атомів O¹, N¹, S¹, C², C³ із середньоквадратичної площини наведені на рисунку 5.5. Аналогічна картина спостерігається для енантіомеру **Г**.



Рис. 5.4. Будова молекули 4-*пара*-толілсульфоніліміно-2,3-дихлор-1,2,3,4тетрагідронафталін-1-ону **5.25** за даними РСА



Рис. 5.5. Фрагмент 4-*пара*-толілсульфоніліміно-2,3-дихлор-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-ону **5.25** за даними РСА

Атоми хлору знаходяться в *транс*-діаксіальному положенні в обох енантіомерах: сг²



За даними РСА 4-*n*-толілсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-он **5.206** є також *E*-ізомером відносно подвійного зв'язку С=С циклогексенового кільця і існує у вигляді енантіомерів Д і Е в співвідношенні (59:41).



Атоми Карбону С¹, С², С³, С⁴ для енантіомера Д знаходяться в площині в межах 0.007Å (рисунок 5.6), виходи атомів O¹, N¹, S¹, CI¹, CI², C⁵, C⁶ із середньоквадратичної площини наведені на рисунку 5.7. Аналогична картина спостерігається для енантіомеру *E*.



Рис. 5.6. Будова молекули 4-*пара*-толілсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2циклогексен-1-ону **5.206** за даними РСА



Рис. 5.7. Фрагмент 4-*пара*-толілсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1ону **5.206** за даними РСА.

Атом Гідрогену біля sp^3 -гібридного атому Карбону С⁵ знаходится в екваторріальному положенні в обох енантіомерах:



Ймовірно, дегідрогалогенування напівхіноїдних сполук здійснюється за механізмом Е_{1св}. В разі сполук **5.21**, **5.25**, **5.266**, в є можливим відрив найменш стерично утрудненого, найбільш кислого протону в *орто*-положенні до карбонільної групи. Згідно з розрахунками методом МО АМ-1 сполуки **5.63**:



найменша електронна густина спостерігається на *орто*-Карбоні по відношенню до карбонільної групи (рисунок 5.8, таблица 5.1).



Рис. 5.8. Будова молекули 4-фенілсульфоніліміно-2,5-дихлор-2-циклогексен-1-ону **5.63** за даними РСА

Таблиця 5.1

(5.32)

Атом	Заряд	Атом	Заряд	Атом	Заряд	Атом	Заряд
O^1	-0.2357	H^{1}	0.1676	O^3	-0.9226	H^{5}	0.1574
C^1	0.2494	H^2	0.1673	C^7	-0.8140	H^{6}	0.1429
C^2	-0.1651	H^3	0.1623	C^8	-0.0093	H^7	0.1379
C^3	-0.1130	H^4	0.1614	C ⁹	-0.1587	H^8	0.1427
C^4	0.3125	N	-0.8860	C ¹⁰	-0.0623	H^9	0.1537
C^5	-0.1287	S	2.8950	C ¹¹	-0.1583	Cl^1	-0.0566
C^6	-0.0314	O^2	-0.9463	C^{12}	-0.0123	Cl^2	-0.497

Заряди атомів сполуки 5.63 за даними розрахунків

Утворений карбаніон має низький бар'єр інверсії. Більш того, він стабілізується супряженням з сусідньої карбонільною групою, що, з одного боку, підвищує його стійкість (схема 5.32), з іншого – змушує неподілену пару електронів прийняти паралельне розташування до орбіталі $\pi^*C=O$, тобто аксіальне по відношенню до зв'язку C–Hlg, забезпечуючи максимальну взаємодію $n_{\sigma}C - \sigma^*_{C-Hlg}$.



Відповідно, реалізується *транс*-діаксіальне розташування аніону хлору, що відходить, і неподіленої пари карбаніону, що і призводить до регіоспецифічного дегідрогалогенування напівхіноїдних сполук **5.21**, **5.25**, **5.266**, в (схема 5.33).



Дещо по іншому здійснюється дегідрогалогенування напівхіноїдних структур 5.206, в. 5.24а–в. Безсумнівно, при екваторіальному розташуванні α -Гідрогену по відношенню до імінного атому Карбону, атака триетиламіном – основою, що має значний об'єм, утруднюється *цис*-розташованою арилсульфонільною групою. Відповідно, навряд чи можливий відрив протону від атому Карбону C⁵ в цій конформації. Ймовірно, в цьому випадку відриву протону сприяє конверсія циклу з утворенням термодинамічно менш вигідною конформації з *транс*-дієкваторіальним розташуванням атомів галогену (виникає значне стеричне і електрон-електронне відштовхування між атомом галогену і арилсульфонільною групою). У створеної мінорної конформації (її частка не суттєва в конформаційній рівновазі) можливий підхід основи не в площині, як в попередньому випадку, а зверху (знизу) площини циклу. Карбаніон, що утворюється після відриву протону, є стабілізованим супряженням з сусіднім C=N зв'язком (схема 5.34).



(5.34)

Неподілена електронна пара біля атому Карбону знаходиться в аксіальному положенні по відношенню до одного з двох зв'язків С–СІ біля атому Карбону С⁶, чим досягається максимальна взаємодія $n_{\sigma}C - \sigma^*_{C-Cl}$, яка приводить знову ж до відщепленню аніону хлору і утворенню продукту дегідрогалогенування (схема 5.35).



Виникає чому такому випадку відбувається питання. Ж В не дегідрогалогенування напівхіноїдних сполук на основі хінондіімінів 5.226, в. 5.23, 5.27, що мають безсумнівно більш «кислі» протони (більш поляризований зв'язок С-Н через наявність двох арилсульфоніліміногруп, що є більш сильними акцепторами електронів, ніж атом Оксигену). Пояснення тільки одне: в переважній конформації з транс-екваторіально розташованими атомами Гідрогену атака жодного з них об'ємною основою – триетиламіном – неможлива через стерічні труднощі, що викликаються цис-розташованими об'ємними арилсульфонільними групами. У той же час мало ймовірна і інверсія циклу з транс-діекваторіальним розташуванням атомів Хлору через різке збільшення електрон-електронного та стеричного відштовхування між двома атомами Хлору і двома арилсульфонільними групами (схема 5.36).



В результаті конверсія циклу є неможливою. Відповідно, не можлива і атака триетиламіном жодного з атомів Гідрогену біля sp^3 -гібридних атомів Карбону і, як наслідок, не можливе дегідрогалогенування цих сполук.

У раніше розглянутих випадках дегідрогалогенування напівхіноїдних сполук **5.226, в. 5.23, 5.27** вельми ймовірно через відносно малий об'єм атакуючого нуклеофілу (див. наприклад схеми 5.21, 5.24).

Таким чином вивчення реакцій полігалоїдних циклогексенових структур в порівнянні з реакціями відповідних N-арилсульфоніл-*n*-хінонімінів показало, що вони мають якісно нові властивості, що відрізняють їх як від хіноїдних структур, так і від нециклічних ненасичених супряжених систем.

Характерними реакціями вищевказаних структур є:

- реакції, що призводять до відновлення бензоїдного ядра;

– реакції, що призводять до відновлення хіноїдного ядра;

– реакції нуклеофільного заміщення атому Хлору при *sp*²-гібридному атомі Карбону;

- реакції дегідрогалогенування з утворенням хінонімінів;

– реакції елімінування атомів Хлору біля *sp³*-гібридних атомів Карбону з проміжним утворенням хіноїдного ядра і подальшою взаємодією отриманих хінонімінів за різними типами реакцій приєднання: 1,6-приєднання, 1,2-приєднання, нуклеофільного заміщення;

– реакції термінального (1,6-приєднання) за системою супряжених зв'язків.

На підставі отриманих експериментальних даних запропоновано отримані полігалоїдні циклогексенові структури називати напівхіноїдними сполуками.

5.7. Оптична активність циклогексенових напівхіноїдних сполук

В результаті галогенування N-ацил-1,4-бензохінонімінів і О-ацильних естерів 1,4-бензохінонмонооксимів отримані стійкі циклогексенові структури **5.64–5.91**.

Завдяки наявності sp^3 -гібридних атомів Карбону в циклогексеновому ядрі, дані сполуки містять в своїй структурі один або два хіральних центри, а отже, можуть проявляти оптичну активність. Дійсно, рентгеноструктурний аналіз деяких з них виявив наявність в кристалах або одного енантіомеру, або переважання одного з них [374, 375].

Для поділу рацемату на оптичні ізомери зазвичай слід дотримуватися однієї з умов – кристалізація з оптично активного розчинника або проведення синтезу в спеціальних умовах. Довільний поділ суміші на енантіомери спостерігається дуже рідко.

Циклогексенові структури – галогенпохідні *пара*-хінонмоноімінів і естерів *пара*хінонмонооксимів представляють собою окремий клас сполук, здатних до спонтанного поділу на оптичні ізомери. Поділ відбувається при вирощуванні кристалів в ахіральних розчинниках – CHCl₃, CCl₄, н-гептану. Оптичні активності деяких циклогексенових структур **5.64–5.67**, **5.70**, **5.74**, **5.80–5.84** наведені в таблиці 5.2.





Таблиця 5.2

Умови кристалізації і оптична активність сполук

5.64-5.67, 5.70, 5.74, 5.80-5.84

Сполу- ка	Розчинник для вирощування кристалів	Число крис- талів	Маса кожного кристалу, мг	Оптична активність окремого кристалу ^а [α] ²⁰ ₅₄₆ , град (С %, CHCl ₃)
		3	2,7–12,2	+2,1-+7,8 (0,2-0,9)
5.64	CHCl ₃	1	12,2	$+2,1 (0,9)^{6}$
		3	7,5–63,4	-2,86,4 (0,5-5,3)
5 65	СНСl ₃ – н-гептан	4	3,6–13,2	+2,7 - +9,3 (0,6-1,1)
5.05	(1:1)	3	9,1–29,1	-4,07,0 (0,8-2,4)
5 65	CHCL	2	10,7–30,4	+2,4-+5,6 (0,9-2,5)
5.05	CHC13	1	11,1	-3,2 (0,9)
5.67	CHCl ₃ – н-гептан	1	12,4	+4,8 (1,0
	(1:1)	2	11,5–29,0	-2,93,1 (1,0-2,4)
5.70	CHCl ₃ – н-гептан (3·2)	1	28,2	+12,3 (2,4)
		1	15,2	$+2,4(1,3)^{B}$
	(3.2)	1	56,1	-7,2 (4,7)
5 74 CH	СНСl ₃ – н-гептан	1	26,6	+0,8 (2,2)
	(3:2)	1	6,3	-3,8 (0,5)
5.80	СНСl ₃ – н-гептан	2	20,5–26,4	+2,3 - +2,7 (1,7-2,2)
	(1:2)	1	14,0	-2,6 (1,2)
5 81	$CHCl_{2} = CCl_{4}(1\cdot 1)$	1	15,9	+8,7 (1,3)
5.01		3	11,1–14,2	$-7,29,6 (0,9-1,2)^{r}$
		2	11,5–12,6	+1,9 - +2,1 (1,0)
5.82	CCL	2	1,3–2,5	$+8,8-+21,2(0,1-0,2)^{B}$
5.02		1	29,0	$+0,8(2,4)^{a}$
		1	53,5	-2,2 (4,4)

5 92	СНСl ₃ – н-гептан	1	12,6	+1,0(1,1)	
5.05	(1:1)	1	11,5	-1,1 (1,0)	
5 9/	СНСl ₃ – н-гептан	2	3,3–13,1	+3,2-+5,5 (0,3-1,1)	
5.04	(2:1)	1	7,5	-5,1 (1,0)	
5 82 ^e	Ме ₂ СО – н-гептан	весь	15 2	1 2 (2 8)	
3.02	(1:5)	осад	43,2	-1,5 (5,6)	

Примітки: ^а Оптичне обертання виміряне на поляриметрі Polamat A. ⁶ В MeOH. ^в В Me₂CO. ^г Оптичне обертання не змінювалося протягом одного тижня при 20°C. ^д В EtOH. ^е 100 мг сполуки **5.82** растерто в порошок, витримано в вакуумі (1 мм рт. ст., 2 год.) з метою видалення кристалізаційного CCl₄ і перекристалізовано з суміші розчинників.

Рацемічні суміші сполук **5.64–5.67**, **5.70**, **5.74**, **5.80–5.84** кристалізуються як конгломерати при кімнатній температурі. При цьому спостерігається спонтанний поділ на енантіомери. Циклогексенові структури на основі хінонімінів **5.64**, **5.74** за даними РСА [375] утворюють центросиметричні гомохіральні кристали (просторова група Р1), тоді як подібні циклогексенові структури на основі хіноноксимів **5.85**, **5.86** утворюють гетерохіральні упаковки (просторова групи Р21/п і Р21/с, відповідно), що не приводить до спонтанного поділу на оптичні ізомери.

Результати вимірювання оптичної активності циклогексенових сполук **5.64**, **5.65**, **5.67–5.69**, **5.71–5.79** наведені в таблиці 5.3.

З метою виявлення причини оптичної активності описаних сполук кілька монокристалів циклогексенової структури **5.64** були розділені на дві частини. Для однієї частини кожного кристалу були виміряні оптичні активності, другі частини оптично активних кристалів були використані для рентгеноструктурного аналізу [**5.64** (1) і **5.64** (3)].

Згідно з даними РСА обидва зразки мають однакові параметри комірки, тому очікувалося, що їх геометрія не повинна відрізнятися. Дійсно, тетрагідроцикл в обох зразках розупорядкований за двома Ж і И конформаціями напівкрісла. Однак, заселеність цих конформацій в зразку **5.64** (1) становить 44:56% (Ж:І), а в зразку **5.64** (3) 57:43% (Ж:И). Будову зразків **5.64** (1) і **5.64** (3) представлено на рисунку 5.9.

195

Таблиця 5.3

Оптичні активності сполук 5.64, 5.65, 5.67-5.69, 5.71-5.79

		Maca	~-		Оптична а	ктивність
Сполу-	Розчинник для	моно-	Концент-	D	кожного	кристалу
ка	роста кристалів	кристалу,	рація,	Розчинник	$\left[\alpha\right]_{-1}^{20}$ град	$\left[\alpha\right]_{1}^{20}$ град
	1 1	МГ	C, %		L~J578, 1944	L~J546, 1944
5 (1)	CUCI	102.0	9.6	CUCI	+2.0	126
5.04 (1) 5.64 (2)	$CHCl_3 -$	103,0	8,0	CHCl ₃	+2,9	+3,0
5.04 (2)	H-reintah (3.1)	110,5	9,2		-0,8	-1,2
5.04 (5) 5.64 (4)		18,5	1,3		-2,1	-3,2
5.04 (4)		0,0 18 8	0,7		-7,5	-10,5
5.04 (3)	CHCL	10,0	1,0	CHCl ₃		
5.05	$u_{-\text{гептан}}(1.1)$	29.0	1,0	CHCl ₃	$^{+3,9}$	-2 0
	n-remain (1.1)	27,0	2,4	CHCla	-2,1	-2,5
5.67	CHClas	3.6	0.3	CHCla	-2,1 +6.7	-3,1 ±9.3
5.07	$\mu_{-\Gamma}$ ептан (1·1)	13.2	0,5	CHCl	+3.5	+4.6
		7 1	0.6	CHCl	+3.9	+3.9
		13.2	11	CHCl	+2.3	+2.7
		91	0.8	CHCl	12,5	-4.0
		29.1	2.4	CHCl ₂		-5.0
		23.9	2.0	CHCl ₃	-5.5	-7.0
		53.7	4.5	CHCl ₃	+0.8	+1.0
		16.9	1.4	CHCl ₃	+4.3	+5.3
		14,0	1,2	CHCl ₃	+3,0	+3,9
		22,3	1,9	CHCl ₃	+1,6	+1,9
		20,3	1,7	CHCl ₃	+5,3	+6,5
		22,1	1,8	CHCl ₃	+1,6	$+1,9^{a}$
5.68	CHCl ₃ -			CHCl ₃	0	0
	<i>н</i> -гептан (5:1)					
5.69	CHCl ₃ -	15,5	1,3	CHCl ₃	+18,6	+21,7
	<i>н</i> -гептан (5:1)	10,2	0,85	CHCl ₃	+3,5	+4,1
		20,0	1,7	CHCl ₃	-16,1	-18,9
5.71	CHCl ₃ -	21,2	1,8	CHCl ₃	+0,6	+0,6
	<i>н</i> -гептан (3:2)	18,5	1,5	CHCl ₃	+0,7	+1,0
5.72	CHCl ₃ -	12,8	1,1	CHCl ₃	-1,4	-1,9
	<i>н</i> -гептан (1:1)	9,0	0,75	CHCl ₃	+1,3	+2,0
5.73	CHCl ₃ -	20,8	1,73	$(CH_3)_2CO$	-0,6	-0,9
	<i>н</i> -гептан (5:1)	34,6	2,88	$(CH_3)_2CO$	-1,0	-1,/
		22,0	1,83	$(CH_3)_2CO$	+1,1	+1,6
= = 4		1/,0	1,42	$(CH_3)_2CO$		U
5.74	$CHCl_3 - $	20,0	2,2	CHCl3	+0,/	+0,8
= ==	H-reintah (5:2)	0,3	0,5		-3,2	-3,8
5.75	$\bigcup_{i \in \mathcal{I}} \bigcup_{j \in \mathcal{I}} \bigcup_{i \in \mathcal{I}} \bigcup_{i \in \mathcal{I}} \bigcup_{j \in \mathcal{I}} \bigcup_{i \in \mathcal{I}} \bigcup_{$	23,9 16.9	∠,∠ 1_4		$^{+1,2}$	$^{+1,0}$
E 7/	$\frac{h-10117aH(5.1)}{CUC1}$	10,8	1,4		-1,1	-1,4
5./0		12,1	1,0			-1,0
5 77	H-ICIIIAH (1.1)	20.2	0,3		+4,0	+3,0
5.//	$\bigcup_{\mathcal{U} \in \mathcal{D}} \bigcup_{\mathcal{U} \in \mathcal{D}} \bigcup_{\mathcal{U} \in \mathcal{D}} \bigcup_{\mathcal{U} \in \mathcal{D}} \bigcup_{\mathcal{U} \in \mathcal{U}} \bigcup_{\mathcal{U} \in \mathcalU} \bigcup_{\mathcal{U} \in \mathcalU} \bigcup_{\mathcal{U} \in \mathcalU} \bigcup_{\mathcal{U} \in \mathcalU} \bigcup_{\mathcalU} \bigcup_{\mathcalU} \bigcup_{\mathcalU} \bigcup_{\mathcalU} \bigcup_{\mathcalU} \cup_{\mathcalU} \cup_{\mathcalU} \cup_{\mathcalU} \bigcup_{\mathcalU} \bigcup_{\mathcalU} \bigcup_{\mathcalU} \cup_{\mathcalU} \cup_{\mathcalU$	20,3 18 6	1,/		+0,0	+0,0
5 70	$i_{\rm Dr}$	10,0	1,5	CHCl	+0,0	+0,7
5.70		21.1	26		0	0
5.19	CIICI3	31,1	2,0		0	0

Примітки: ^а $[\alpha]_{436}^{20} = +10,9$ град; ⁶ $[\alpha]_{436}^{20} = +12,0$ град

Таким чином, рентгеноструктурний аналіз показав, що оптична активність сполуки **5.64** обумовлена присутністю в кристалі двох конформацій, які і є енантіомерами. Різне процентне співвідношення їх в кристалі (44:56 і 57:43) і призводить, відповідно, до право- і лівообертальної оптичної активності зразків **5.64** (1) і **5.64** (3).



Рис. 5.9. Будова 4-*пара*-толілсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1ону **5.64** за даними РСА

Циклогексенові структури **5.87–5.91** через наявність двох sp^3 -гібридних атомів Карбону, що є хіральними центрами, також можуть існувати у вигляді двох діастереомерів. Кожному діастереомеру відповідає енантіомерна пара **Ж–З** і **И–К**.



Кожному з представлених стереомерів **Ж**, **3**, **И** і **К** відповідає конформер, в якому замієники біля sp^3 -гібридних атомів Карбону міняються місцями. Таким чином, для циклогексенових структур **5.87–5.91** можливе існування восьми конформерів. При аналізі просторової будови розглянутих вище структур ми приймали, що замісник біля атому Нітрогену є *транс*-розташованим по відношенню до атому галогену, який знаходиться біля зв'язку С=С (атом Карбону С³) і має більший конформаційний об'єм у порівнянні з атомом галогену біля sp^3 -гібридного атому С⁵, тобто дані структури є *E*-ізомерами. *E*-Ізомерами є всі попередні циклогексенові структури, за винятком сполук **5.71** і **5.77**, що не мають замісника в положенні С³.

Рентгеноструктурний аналіз подібних циклогексенових сполук, проведений раніше, показав, що в ряді випадків в кристалі спостерігається розупорядкованість *sp*³-гіб-

197

ридних атомів Карбону з різною заселеністю в структурах **Ж** і **З** або **И** і **К**, які є енантіомерами [374], що і викликає їх оптичну активність [375]. Однак, подібні відмінності в просторовій будові даного класу сполук не виявляються в спектрах ЯМР ¹Н і ¹³С.

В спектрах ЯМР ¹Н сполук **5.87–5.91** за умови існування в шкалі часу ЯМР ¹Н ефективної *E*-конфігурації циклогексенових структур **5.87–5.91** і повільної конверсії циклу має спостерігатися чотири набори сигналів від восьми можливих конформеров (енантіомери в спектрах ЯМР ¹Н і ¹³С в ахіральних розчинниках утворюють один набір сигналів).

Аналіз спектрів ЯМР ¹Н і ¹³С сполук **5.87–5.91** показує, що відмінність в ізомерах хімічних зсувів атомів Гідрогену біля sp^3 -гібридного атому Карбону і атомів Гідрогену в ізопропільних групах може бути обумовлено тим, що група *i*-Pr i атом Cl мають різне просторове розташування по відношенню один до одного, тобто є діастереомерами **3** і **К**.

В спектрах ЯМР ¹Н відмінності в будовах даних сполук чітко проявляються різними величинами хімічних зсувів сигналів Гідрогену Н⁵ і Гідрогену СН ізопропільної групи. Спектр ЯМР ¹Н діастереомеру **3** характеризується синглетним сигналом атому Гідрогену Н⁵ з хімічним зсувом δ 5.00–5.03 м.ч. для ароїлпохідних **5.87–5.89** і δ 6.37–6.40 м.ч. – для сульфонілпохідних **5.90–5.91**, а також мультиплетним сигналом атому Гідрогену СН ізопропільної групи, яка знаходиться біля *sp*³-гібридного атому Карбону – в області δ 2.61–2.76 м.ч. для ароїлпохідних **5.78–5.80** і δ 2.72–2.82 м.ч. для сульфонілпохідних **5.90–5.91**. Для другого діастереомеру **К** сигнали атому Гідрогену Н⁵ з'являються в області 5.14–5.17 м.ч. для сполук **5.87–5.89** і 6.34–6.36 м.ч. в разі сполук **5.90, 5.91**. Хімічні зсуви мультиплетних сигналів атому Гідрогену СН ізопропільної групи знаходяться відповідно в областях 2.31–2.44 м.ч. (**5.87–5.89**) і 2.25–2.36 м.ч. (**5.90–5.91**) (таблиця В.10).

В спектрах ЯМР ¹³С діастереомерів **3** і **К** найбільша відміна хімічних зсувів спостерігається для *sp*³-гібридного атому Карбону С⁶, біля якого знаходиться ізопропільна група. Для діастереомеру **3** сполуки **5.89** хімічні зсуви сигналів атомів Карбону С⁵, С⁶ дорівнюють δ 55.8 і 74.4 м.ч., відповідно. Для діастереомеру **К** сполуки **5.89** – δ 60.1, 59.7 і 83.9. 83.5 м.ч., відповідно. Порівняння спектрів ЯМР ¹³С (таблица Г.4) діастереомерів **3** і **К** сполуки **5.89** показали наступну відмінність хімічних зсувів атомів Карбону діастереомеру **3** по відношенню до хімічних зсувів атомів Карбону діастереомеру **К**: $\Delta\delta$ (м.ч.) -8.98 (С⁶), -3.89 (С⁵), +0.29 (С¹), +0.61 (С²), +0.52 (С³), +0.95 (С⁴), -6.40 (С⁷), -0.48 і -1.85 (С^{8,9}), +0.01 (С¹⁰), +0.13 і +0.21 (С^{11,12}), +0.13 (С¹³), +0.33 (С¹⁴),

-0.15 (С^{15,19}), -0.04 (С^{16,18}), -0.03 (С¹⁷), що повністю узгоджується з різницею в просторовому розташуванні атомів Карбону в діастереомерах **З** і **К**.

Спектри ЯМР ¹³С діастереомерів сполуки **5.89**, що зняті з придушенням і без придушення спін-спінової взаємодії на протонах, показали, що в діастереомері **3** сигнал атому C⁵ проявляється у вигляді дублету, атому C⁶ – у вигляді мультиплету, в діастереомері **K** – сигнал атому C⁵ – у вигляді дублету дублетів, атому C⁶ – у вигляді мультиплету. Всі перераховані спектральні дані, які свідчать про те, що отримані діастереомери **3** і **К** мають тільки різне просторове розташування групи *i*-Pr та атому хлору біля атому Kарбону C⁶ (в разі ізомеру **3** група *i*-Pr розташована екваторіально, а в разі ізомеру **K** – аксіально), в подальшому можуть бути використані для визначення просторової будови продуктів приєднання галогенів за зв'язком C=C хіноїдного ядра без проведення PCA.

З метою підтвердження будови сполук **5.87–5.91** виконано РСА для двох індивідуально виділених діастереомерів сполуки **5.89** (рисунки 5.10, 5.11).

Рентгеноструктурний аналіз кристалів сполуки **5.89** показав, що ізомер, який має більш низьку температуру плавлення, дійсно є діастереомером **3** з екваторіальним розташуванням ізопропільної групи. На рисунку **5.10** представлена структура сполуки **5.89** – (**3**) відповідно до РСА.

Ізомер сполуки **5.89** з більш високою температурою плавлення є діастереомером Д з аксіальним розташуванням ізопропільної групи. На рисунку 5.11 представлена структура сполуки **5.89** – (**Г**), яка отримана за даними РСА.



Рис. 5.10. Молекулярна структура 4-(4-нітробензоїл)іміно-2,6-діізопропіл-3,5,6трихлор-2-циклогексен-1-ону **5.80** – (**3**) з екваторіальним розташуванням ізопропільної групи за даними РСА

199



Рис. 5.11. Молекулярна структура 4-(4-нітробензоїл)іміно-2,6-діізопропіл-3,5,6трихлор-2-циклогексен-1-ону **5.89** – (**К**) з аксіальним розташуванням ізопропільної групи

Таким чином, в результаті галогенування N-ароїл(арилсульфоніл)-2,6діізопропіл-1,4-бензохінонімінів отримані галогенвмісні циклогексанові структури **5.87–5.91** у вигляді двох діастереомерів. Один з діастереомерів має аксіально розташовану групу *i*-Pr і екваторіально розташований атом Хлору біля sp^3 гібридного атому Карбону, що нехарактерно для сполук даного класу. Подібну просторову будову може мати тільки продукт *цис*-приєднання атомів Хлору до зв'язку C=C, так як при характерному для хіноїдних структур *транс*-приєднанні, атоми Хлору в продукті повинні були б розташовуватися *транс*-діаксіально, що відповідає отриманому діастереомеру 3.

Циклогексенові сполуки, отримані при галогенуванні N-ацил-1,4бензохінонмоноімінів і естерів *пара*-хінонмонооксимів, являють собою новий клас сполук, здатних до спонтанного поділу на оптичні ізомери. Так як енантіомери часто показують більшу біологічну активність, ніж відповідний рацемат, то виявлена властивість досліджуваних сполук робить їх більш привабливими при пошуку нових лікарських препаратів.

Температура плавлення і дані елементного аналізу сполук, синтезованих в розділі 5, наведені в таблицях А.8 та А.9, спектри ЯМР ¹Н – в таблицях В.8–В.10, ЯМР ¹³С – в таблиці Г.4, експериментальні дані реакцій з арилсульфіновими кислотами – в таблиці Д.12, основні кристалографічні параметри сполуки **5.14** – в таблиці Е.1, сполуки **5.25** – в таблиці Е.2 і сполуки **5.206** – в таблиці Е.3, а їх атомні координати – в таблицях Ж.1–Ж.3 відповідно.

РОЗДІЛ 6. АКТИВОВАНИЙ СТЕРИЧНО НАПРУЖЕНИЙ ЗВ'ЯЗОК (АСНЗ) С=N В N-ЗАМІЩЕНИХ 1,4-ХІНОНІМІНАХ

6.1. Прогнозування активованого стерично напруженого зв'язку C=N в Nзаміщених *пара*-хінонмоно- і діімінах

У літературі є відомості про незвичний напрямок перебігу реакцій нуклеофільного приєднання до N-заміщених *пара*-хінонімінів з двома замісниками в *орто*-положеннях до імінного атому Карбону (положення 3 і 5).

Так, N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімін приєднує молекулу метанолу за схемою 1,2-приєднання з утворенням хінолідної структури [92]:



Аналогічно реагує метанол з N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноіміном [93]. У той же час реакція N-ацетил-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну з метанолом не відбувається.

Аналогічно метанолу реагує етилмеркаптан з N-ацетил-3,5-диметил-1,4бензохінонмоноіміном [92]:



N-Ацетил-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімін приєднує молекулу етилмеркаптану за схемою 6,3-приєднання [92].

N-Ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімін і N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноімін приєднують також анілін за схемою 1,2-приєднання з утворенням хінолідних структур [92, 93].

Незвичайність цих реакцій N-ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів, що мають замісники в обох *орто*-положеннях до імінного атому Карбону, з нуклеофілами (метанолом, етилмеркаптаном і аніліном) полягає в тому, що атом Карбону зв'язку C=N хіноніміну є стерично утрудненим, що має зменшувати ймовірність реакцій 1,2-приєднання.

Крім цих двох публікацій в літературі відсутні відомості про подібний незвичний напрямок реакцій.

Нами зроблено припущення про те, що наявність об'ємних замісників в обох *орто*-положеннях по відношенню до імінного атому Карбону в N-заміщених *пара*хінонімінах робить молекули *пара*-хінонмоно- і діїмінів стерично перевантаженими, що мало б позначитися на їх хімічних властивостях. Особливо це стосується зв'язку C=N, електронна будова якого може значно відрізнятися від такої для сполук, що не містять замісники в обох α -положеннях по відношенню до іміногрупи. Передбачалося також, що наявність двох об'ємних замісників в α -положеннях по відношенню до іміногрупи призводить до значного збільшення валентного кута C=N–X.

У зв'язку з незвичайним напрямком реакцій нуклеофільного приєднання до Nзаміщених *пара*-хінонімінів з двома замісниками в α-положеннях по відношенню до іміногрупи – за зв'язком C=N, останній пропонується називати активованим стерично напруженим зв'язком C=N (ACH3).

В першу чергу поставлено завдання прогнозувати наявність або відсутність ACH3 C=N в будь-яких N-заміщених *пара*-хінонмоно- і діімінах, існування якого ми пов'язуємо з великим значенням валентного кута C=N-X. Для цього необхідно було, в першу чергу, визначитися зі стеричним впливом атомів і груп в молекулі, тобто знайти досить достовірні характеристики їх стеричного впливу.

Складність у визначенні стеричного впливу атомів і груп в молекулах при прогнозуванні їх реакційної здатності полягає в існуванні безлічі шкал стеричних констант, в результаті чого важко отримати результати, які можна порівняти. Так, наприклад, використовуються різні стеричні константи [379], в тому числі вандерваальсові радіуси, ефективні радіуси за Полингом, відносні вандерваальсові радіуси [380], стеричні постійні замісників E_s , E_s^{o} , E_s^{o} [381], стеричні константи за Тафтом [382] та інші. Крім того, і це найголовніше, сфери атомів мають різні розміри по осях *x*, *y* і *z*, а групи найчастіше мають різні розміри за всіма трьома координатами; при цьому треба враховувати просторове розташування однієї групи відносно іншої. Останні два чинники багатьма авторами, які оперують поняттями «стеричний вплив», не враховуються.

Найбільш придатними для поставлених нами цілей виявилися прецизійні об'ємні атомно-молекулярні моделі "Tartu Models" [383], що мають вдосконалені характеристики, знайдені при обробці сучасних кристалографічних даних (довжин зв'язків, валентних кутів і близьких міжатомних контактів в структурах фрагментів біополімерів), отриманих в рентгеноструктурних дослідженнях і за результатами розрахунків енергії невалентних взаємодій. Вперше за допомогою моделей "Tartu Models" стало можливим проводити порівняно точні кількісні дослідження різних конформаційних (просторових) станів молекулярних структур; при зазначеному моделюванні різних конформаційних станів молекулярної структури виключається спотворення величин вандерваальсових радіусів. У моделях радіуси сфер атомів відповідають вандерваальсовим радіусам, а відстань від центру сфер до поверхні перетину – нековалентним радіусам атомів. Елементи кріплення моделюють довжини міжатомних відстаней (довжини зв'язків) [379].

Спочатку нами були визначені розміри атомів і груп (в основу яких покладені вандерваальсові радіуси) в напрямку трьох координат *x*, *y*, *z* (таблиця 6.1).

Таблиця 6.1

6 Koopounumux λ, y, z, Π					
Атом, група	X	У	Z		
Н	1.90	1.90	1.25		
C1	3.40	3.40	2.60		
Br	3.80	3.80	3.00		
CH ₃	3.20	3.60	2.00		
C_2H_5	4.15	3.60	3.20		
изо-С ₃ Н ₇	6.00	4.60	3.20		
<i>mpem</i> -C ₄ H ₉	6.00	5.40	3.20		
C_6H_5	3.25 ^a	6.05	5.50		
C ₆ H ₅ S	4.30 ⁶	8.00	6.05		
$C_6H_5SO_2$	4.30 ^в	8.50	6.05		
-N = H H H	8.60	6.80	3.15		
-N = O Cl Cl Cl Cl	8.60	9.30	3.40		
$-N = \begin{array}{c} Cl \\ -N = 0 \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{array}$	8.60	10.10	3.80		

Розміри (l) атомів і груп згідно моделям "Tartu Models" в координатах х у г Å

Примітки: ^а Товщина кільця. ^б Товщина кільця з урахуванням нахилу атому S. ^в Товщина кільця з урахуванням нахилу групи SO₂

Атоми Гідрогену, Хлору і Брому мають розміри по осях *x* та *y*, що дорівнюють двом вандерваальсовим радіусам цих атомів (l_x^{H} 1.90 Å, l_y^{H} 1.90 Å), але по осі *z* ці розміри значно менші (l_z^{H} 1.25 Å): природно, уздовж осі *z* стеричний вплив, який

чиниться цими атомами на інші атоми, є значно меншим, ніж уздовж осей x і y (рисунок 6.1).



Рис. 6.1. Розміри атомів Гідрогену, Хлору і Брому в системі координат х, у, г

Розміри групи CH₃, наприклад, знаходяться в межах від 2.00 по осі z до 3.60 Å по осі y (рисунок 6.2). Аналогічна картина спостерігається для інших алкільних і арильних радикалів (див. таблицу 6.1).



Рис. 6.2. Розміри групы СН₃ в системі координат *х*, *у*, *z*.

Для визначення стеричного впливу замісників біля атому Нітрогену і замісників в хіноїдному ядрі в N-заміщених *пара*-хінонімінах нами визначено також розміри деяких хінонімінових ядер (див. рисунок 6.3 і таблицю 6.1).



Рис. 6.3. Розміри хінонімінного ядра в системі координат х, у, г.

Товщина незаміщеного хінонімінного ядра (X=H) визначається розміром sp^2 гібридного атому Карбону (l_z 3.15 Å), а хлор- і бромзаміщених хінонімінних ядер – розмірами відповідно атомів Хлору і Брому по осі x або y [l_z 3.40 Å (X = Cl), l_z 3.80 Å (X = Br)].

Становить значний інтерес, використовуючи моделі "Tartu Models", прогнозувати наявність ACH3 C=N в N-заміщених *пара*-хінонімінах, що мають різні замісники як біля атому Нітрогену, так і в *орто*-положеннях по відношенню до зв'язку C=N. В якості замісників біля атому Нітрогену *пара*-хінонімінів окрім груп RSO₂ розглянуті групи RS, CH₃CO, ArCO, C₆H₅ і атоми Cl, Br, а в якості замісників в *орто*-положеннях по відношенню до зв'язку C=N – атоми H, Cl, Br і групи CH₃, C₂H₅, *iзо*-C₃H₇, *трет*-C₄H₉.

У незаміщених в хіноїдному ядрі хінонімінах **6.1**, згідно "Tartu Models", кут C=N-X становить 120 град; довжини зв'язків C=N і C=O дорівнюють 1.30 і 1.25 Å за даними PCA.



За даними РСА в 2,6-ди-*трет*-бутил-N-4-бромфеніл-1,4-бензохіноніміні довжини зв'язків C=O – 1.24 Å і C=N – 1.29 Å [301], в N-*пара*-толілсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохіноніміні $l_{C=O}$ 1.203 Å, $l_{C=N}$ 1.286 A [304], в бензохінондіімінах типу:

довжина зв'язку C=N дорівнює 1.296 Å (R = 1-C₁₀H₇) [384], 1.295 Å (R = CH₃SO₂) [297], 1.317 Å (R = C₆H₅S) [385].

Інші зв'язки хіноїдного ядра, згідно "Tartu Models", також добре узгоджуються з експериментальними даними, отриманими PCA, що підвищує об'єктивність розглянутих нижче стеричних взаємодій.

Для тетрахлорпохідних N-арилсульфоніл-*пара*-хінонмоно **6.2**- та **6.3** діімінів, згідно "Tartu Models", кут C=N-S становить 133 град (таблиця 6.2) (при дотику сфер



атому Хлору з двома атомами Оксигену групи SO₂). Це є значним збільшенням кута (по відношенню до нормального стану, коли величина кута C=N–S повинна становити 120 град), і ми маємо справу з АСНЗ C=N, для якої більш характерним в напрямку реакцій є нуклеофільна атака за зв'язком C=N (див. розділи 6.4–6.8).

Природно, "Tartu Models" не враховують деформування електронних орбіталей, в даному випадку атомів Хлору і групи SO_2 , що виявляється при утворенні напруженого кута C=N–S, який прагне до звуження до нормального стану. "Tartu Models", які складені з жорстких сфер атомів, повинні давати відхилення в більшу сторону значень кута C=N–X. Крім деформування електронних хмар атомів, що створюють стеричну напругу, може відбуватися також зміна кутів і довжин сусідніх зв'язків. Таким чином, в РСА слід очікувати менші значення кутів

C=N-X, ніж ті, які наведені в таблиці 6.2. Однак це не повинно істотно позначатися на прогнозуванні наявності або відсутності активованого зв'язку C=N.

Таблиця 6.2

Величини валентних кутів C=N-X в N-заміщених пара-бензо(нафто)хінонмоно- і діімінах з різними замісниками в орто-положеннях по відношенню до зв'язку C=N згідно "Tartu Models" і наявність ACH3 C=N

Хінонімін	Х	Y	∠C=N–Х, град	ACH3 C=N
X	Н	RSO ₂	120	Немаєє
	Cl	RSO ₂	133	E
	Br	RSO ₂	150	a
X 6.5	CH ₃	RSO ₂	135	E
И	C_2H_5	RSO ₂	135	E
v X X	<i>i30-</i> C ₃ H ₇	RSO ₂	138	£
N = = N	<i>mpem</i> -C ₄ H ₉	RSO ₂	148	а
$\bigvee_{\mathbf{V}}$	Н	RS	120	немає
а Х 6.6	Cl	RS	130	мало ймовірний
	Br	RS	148	a
	CH ₃	RS	120	немає
	C_2H_5	RS	120	немає
	<i>i30</i> -C ₃ H ₇	RS	120	немає
	<i>mpem</i> -C ₄ H ₉	RS	122	немає
	Н	Cl	120	немає
	Cl	Cl	143	e
	Br	Cl	151	а
	Н	Br	120	немає
	Cl	Br	151	а
	Br	Br	160	а
	Н	C ₆ H ₅	120	немає
	Cl	C ₆ H ₅	140	e
	Br	C ₆ H ₅	147	a
	CH ₃	C ₆ H ₅	120	немає
	C_2H_5	C ₆ H ₅	120	немає
	<i>ізо-</i> С ₃ Н ₇	C ₆ H ₅	128	немає
	<i>mpem</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	137	E
	Н	CH ₃ CO	120	немає
	Н	ArCO	120	немає
	Cl	CH ₃ CO	134	E
	Cl	ArCO	134	E
	Br	CH ₃ CO	143	E
	Br	ArCO	143	e
	CH ₃	CH ₃ CO	130	мало ймовірний
	CH ₃	ArCO	130	мало ймовірний

Хінонімін	імін Х		∠С=N–Х, град	ACH3 C=N
	C_2H_5	CH ₃ CO	130	мало ймовірний
	C_2H_5	ArCO	130	мало ймовірний
	<i>ізо-</i> С ₃ Н ₇	CH ₃ CO	137	E
	<i>ізо-</i> С ₃ Н ₇	ArCO	137	E
	<i>mpem</i> -C ₄ H ₉	CH ₃ CO	146	a
	<i>mpem</i> -C ₄ H ₉	ArCO	146	a
X X	Н	RSO ₂	120	немає
	Cl	RSO ₂	133	E
	Br	RSO ₂	133	E
	CH_3	RSO ₂	133	E
6.7	C_2H_5	RSO ₂	133	E
И	<i>ізо-</i> С ₃ Н ₇	RSO ₂	133	E
Y X X Y	<i>mpem</i> -C ₄ H ₉	RSO ₂	133	E
$N = \langle \rangle = N$	Н	RS	120	немає
	Cl	RS	130	мало ймовірний
	Br	RS	130	мало ймовірний
6.8	CH ₃	RS	120	немає
	C_2H_5	RS	120	немає
	<i>ізо-</i> С ₃ Н ₇	RS	120	немає
	<i>mpem</i> -C ₄ H ₉	RS	122	немає
	Н	CH ₃ CO	120	немає
	Н	ArCO	120	немає
	Cl	CH ₃ CO	120	немає
	Cl	ArCO	120	немає
	CH ₃	CH ₃ CO	120	немає
	CH ₃	ArCO	120	немає
	<i>mpem</i> -C ₄ H ₉	CH ₃ CO	120	немає
	<i>mpem</i> -C ₄ H ₉	ArCO	120	немає

Примітка: а Термодинамічно нестійка структура

Для N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінів **6.4** в площині нафтохінонімінного ядра стеричний вплив протону біля атому Карбону C⁵ нафталінового кільця і атому Хлору біля атому Карбону C³ на групу SO₂ є практично однаковим [кут C=N-X дорівнює 133 град (див. табл. 6.2)], і, отже, сполуки **6.4** повинні вести себе, як і будь-які інші хіноніміни з активованим зв'язком C=N, що нами і спостерігалося при вивченні їх реакцій (див. розділи 6.4–6.8).



207

У таблиці 6.2 наведені величини кутів C=N-X в різних N-заміщених *пара*бензо(нафто)хінонмоно- і діімінах, які знайдені з моделей "Tartu Models", а також наданий прогноз наявності або відсутності ACH3 C=N за значенням кута C=N-X.

У розглянутих вище сполуках **6.2–6.4**, що мають АСНЗ С=N, цей кут складає 133 град. Менша величина кута, що дорівнює 130 град і знайдена для N-сульфенілзаміщених *пара*-хінінімінів (**6.5**, **6.6**, X=Cl; **6.7**, **6.8**, X=Cl, Br) і N-ацилзаміщених *пара*-хінонімінів (**6.5**, **6.6**, X=CH₃, C₂H₅) визначена як гранична нижня межа існування АСНЗ С=N. Як показали експерименти, N-заміщені *пара*-хіноніміни з кутом C=N–X, менше 130 град, вже не мають активованого зв'язку. Так, наприклад, N-арилсульфаніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноіміни в реакцію зі спиртами не вступають (див. розділ 6.4).

Верхня гранична межа існування АСНЗ С=N в N-заміщених *пара*-хінонімінах визначається їх термоднамічною стійкістю: дуже велике значення кута C=N–X мало ймовірно. В цьому випадку синтез хінонімінів стає неможливим або майже неможливим. Для знаходження верхньої граничної межі АСНЗ C=N в N-заміщених *пара*-хінонімінах представлявляє інтерес синтез 2,3,5,6-тетрахлор-N-хлор-1,4-бензохіномоноіміну з прогнозованою величиною кута C=N–Cl 143 град і N-арилсульфеніл-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонмоно- і діімінів з прогнозованою величиною кута C=N–Cl 143 град і N-арилсульфеніл-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонмоно- і діімінів з прогнозованою величиною кута C=N–S 150 град. Вичерпне хлорування 1,4-амінофенолу або N-хлор-1,4-бензохіноніміну призводить до утворення хлоранілу. При дослідженні бромування N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і діімінів тільки в єдиному випадку з малим виходом був виділений 2,3,5,6-тетрабром-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і діімінів тільки в єдиному випадку з малим виходом був виділений 2,3,5,6-тетрабром-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і діімінів тільки в єдиному випадку з малим виходом був виділений 2,3,5,6-тетрабром-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і діімінів тільки в єдиному випадку з малим виходом був виділений 2,3,5,6-тетрабром-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і діімінів тільки в єдиному випадку з малим виходом був виділений 2,3,5,6-тетрабром-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і діімінів тільки в єдиному випадку з малим виходом був виділений 2,3,5,6-тетрабром-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і діімінів тільки в совика 145–150 град зумовлює термодинамічну нестійкість N-заміщених *пара*-хінонімінів.



Для N-заміщених 1,4-нафтохінонімінів АСНЗ С=N при введенні навіть дуже об'ємних замісників в *орто*-положення по відношенню до зв'язку С=N в другому *орто*-положенні завжди залишається фрагмент CH нафталінового ядра. За рахунок цього у всіх N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінах (X=Cl, Br, Alk) кут C=N–X залишається рівним 133 град і повинна проявлятися АСНЗ C=N.

Порівнюючи бромзаміщені хіноніміни, стає зрозумілою більш легка доступність 2,3-дибром-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.10** (група ArSO₂

повернута в бік нафталінового кільця), ніж 2,3,5,6-тетрабром-N-*пара*толілсульфоніл-1,4-бензохіноніміну **6.9** [69].

Таким чином N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонімін **6.11**, має за нашим прогнозом кут C=N–C, що дорівнює 130 град (тобто ймовірна наявність ACH3 C=N), реагує з метанолом, етилмеркаптаном і аніліном за схемою 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної будови **6.12** [92],



 $X = CH_3O, C_2H_5S, C_6H_5NH,$

що підтверджує наявність в хіноніміні **6.11** АСНЗ С=N. Причина відмінностей в напрямку реакцій N-ацетил-3,5-диметил- і 2,6-диметил-1,4-бензохінонімінів в роботі [92] не розглядалася.

Для N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохіноніміну **6.13**, що має за нашим прогнозом кут C=N–C, що дорівнює 134 град (наявність ACH3 C=N), з метанолом і аніліном спостерігалася також реакція 1,2-приєднання, яка є характерною для хінонімінів з таким зв'язком [93].

 $X = CH_3O, C_6H_5NH$

Використовуючи прогнозування наявності або відсутності АСНЗ С=N, можна більш коректно пояснити той чи інший напрямок реакції. Так, наприклад, одним з напрямків реакції арилсульфінових кислот з N-арилсульфоніл-2,6-дихлор-1,4бензохіноніміном є нуклеофільне заміщення одного з атомів Хлору арилсульфонільною групою. Показано також, що є можливим перебіг реакцій за схемами 6,1-, 1,6- і 6,3приєднання [148]. Однак в разі 3,5-диметил-2,6-дихлор-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4бензохіноніміну **6.15** реакція з *пара*-толуолсульфіновою кислотою відбувається тільки за схемою 6,1-приєднання з утворенням сполуки **6.16**.



У цьому випадку відсутність стадії нуклеофільного заміщення пояснювалася стеричними перешкодами [148]. Хоча насправді атом Cl і група CH₃ мають близькі

стеричні характеристики (див. розміри вздовж осей х і у, табл. 6.1), і група CH₃ не може чинити стеричні труднощі реакції нуклеофільного заміщення Хлору в положенні 2, точно так же, як вона стерично не перешкоджала приєднанню тозильного радикалу в положення 3 при проведенні реакції *пара*-толуолсульфінової кислоти з 2,6-диметил-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохіноніміном за схемою 6,3-приєднання [148]. Продукт 1,6-приєднання в разі реакції хіноніміну **6.15** взагалі відсутній, хоча для його утворення існують ті ж самі стеричні перешкоди. Причина перебігу реакції хіноніміну **6.15** за схемою 6,1-приєднання, як ми тепер розуміємо, провівши аналіз стеричного впливу замісників у положеннях 3 і 5 N-заміщених *пара*-хінонімінів, полягає в наявності в хіноніміні АСНЗ С=N, яка і визначає єдиний напрямок реакції – атаку атому Нітрогену зв'язку C=N, з утворенням продукту 6,1-приєднання; при цьому інші процеси: нуклеофільне заміщення Хлору, 1,6 і 6,3-приєднання придушуються. Реакція стає регіоспецифічною.

З метою підтвердження достовірності прогнозування наявності або відсутності ACH3 C=N в хінонімінах проведено рентгеноструктурне дослідження 3,5-диметил-N*пара*-хлорфенілсульфоніл-1,4-бензохіноніміну **6.17** (рисунок 6.4):



Рис. 6.4. Будова молекули N-4-хлорфенілсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміну **6.17** за даними PCA

За результатами рентгеноструктурного дослідження атом Сульфуру практично знаходиться в площині хіноїдного ядра, про що свідчать величини торсіонних кутів: SNC⁴C³ – 176.7 град, SNC⁴C⁵ – 3.7 град. Валентний кут C⁴NS становить 132,7 град.

Таким чином, зміна геометрії фрагменту A пов'язана переважно зі значним збільшенням валентного кута C=N-S.



Прогнозована величина валентного кута C=N-S для N-арилсульфоніл-3,5диметил-1,4-бензохінонімінів становить 135 град (див. табл. 6.2), що підтверджує достовірність прогнозу.

Для N-заміщених *пара*-хінонімінів з АСНЗ C=N, як нами встановлено (див. підрозділи 6.4–6.8), характерними, в першу чергу, є реакції 1,2-приєднання (тобто приєднання за зв'язком C=N) з утворенням хінолідної структури, в результаті чого зникає стерично напружений зв'язок C=N. При цьому повинен утворитися стерично розвантажений тетрагональний атом Карбону (*sp*³-гібридний атом C⁴), який є визначальним фактором стабільності продуктів реакції.

За допомогою "Tartu Models" нами вивчено просторову будову хінолідних структур, що утворюються в результаті реакцій N-заміщених *пара*-хінонімінів з ACH3 C=N з різними реагентами, з метою виявлення стабільних стерично розвантажених хінолідних структур (таблиця 6.3), в іншому випадку реакції можуть бути не здійсненні або перебігати в інших напрямках. Таким чином, нами прогнозуються характерні реакції для N-заміщених *пара*-хінонімінів з ACH3 C=N, що відбуваються за схемою 1,2-приєднання, так як рушійним фактором таких реакцій є стабілізація кінцевої хінолідної структури. Слід зазначити, що в хінолідній структурі **6.18** угрупування YNH і Z знаходяться по різні боки площини хінолідного ядра, тому угруповання YNH не чинить стеричного впливу на угруповання Z. Причому при будь-якому замісникові Y у групі NH не виникає стеричної напруги біля тетрагонального атому Карбону хінолідної структури.

Аналіз стеричної ситуації для угруповання Z біля sp^3 -гібридного атому Карбону хінолідної структури **6.18**, наведений в таблиці 6.3, дозволяє визначити коло можливих реагентів HZ для N-заміщених *пара*-хінонімінів з ACH3 C=N в залежності від об'єму замісників X в *орто*-положенні по відношенню до зв'язку C=N. Так, 3,5-диметил (етил, пропіл) похідні N-заміщених *пара*-хінонімінів повинні реагувати з утворенням хінолідної структури з метанолом, етанолом, 1-пропанолом, 1-бутанолом; з 3-пропанолом реакція є менш ймовірною (див. табл. 6.3), а з *трет*бутанолом є мало ймовірною, тому що хінолідна структура, яка утворюється, в значній мірі є стерично напруженою в результаті збільшення валентного кута C_{Ar} –O– C_{Alk} . Аналогічно для 3,5-діїзопропіл- і 3,5-дихлорпохідних, проте з *трет*бутанолом, реакція є ще менш ймовірною в зв'язку з великою стерічною напругою в хінолідній структурі. Для 3,5-ди-*трет*-бутилпохідних хінонімінів реакція може перебігати в разі нерозгалужених спиртів, в разі 3-пропанолу вона є малоймовірною, а в разі *трет*-бутанолу – неможливою (див. табл. 6.3).

Таблиця 6.3

Стерична ситуація біля тетрагонального атому Карбону хінолідних структур 6.18

	YNH	= $0 = RSO_2 RS Ar CH_2CO ArCO i ju$
	Z X 6.18	$-0, 1 - 1000_{2,} \times 0, 10, 01300, 1000 1 \text{ m}.$
X	Z	Стерична ситуація біля <i>sp³-г</i> ібридного атому Карбону хінолідної структури
$CH_3, C_2H_5, C_3H_7, i_{30}-C_3H_7, Cl, mpem-C_4H_9$	CH ₃ O	Відсутність стеричної напруги, вільне обертання групи CH ₃ O (X=CH ₃ , C ₂ H ₅ , н-C ₃ H ₇), загальмоване обертання (X= <i>i</i> 30-C ₃ H ₇ , Cl, <i>mpem</i> -C ₄ H ₉)
	C_2H_5O	Аналогічно
	<i>ізо-</i> С ₃ Н ₇ О	Відсутність стеричної напруги, загальмоване обертання групи <i>iзо</i> -C ₃ H ₇ (X=CH ₃ , C ₂ H ₅ , н-C ₃ H ₇ , <i>iзо</i> -C ₃ H ₇ , Cl). Стерична напруга, збільшення кута C _{Ar} -O-C _{Alk} на 6 град (X=mpem-C ₄ H ₀)
	<i>mpem-</i> C ₄ H ₉ O	Стерична напруга, збільшення кута С _{Ar} –O–C _{Alk} на 6 град (X=CH ₃ , C ₂ H ₅ , н-C ₃ H ₇), 12 град (X= <i>iзo</i> -C ₃ H ₇ , Cl), 18 град (X= <i>mpem</i> -C ₄ H ₉)
<i>mpem-</i> C ₄ H ₉ O	ArSO ₂	Відсутність стеричної напруги, загальмоване обертання навколо зв'язку C–S
	ArSO ₂ NHNH	Відсутність стеричної напруги, загальмоване обертання навколо зв'язку C–N
	ArSO ₂ NHNH	Аналогічно
	C ₆ H ₅ NH	Аналогічно
	$(CH_3O)_2P(O)$	Відсутність стеричної напруги, загальмоване
		обертання навколо зв'язку С-Р
	$(C_2H_5O)_2P(O)$	Аналогічно
	$(i30-C_3H_7O)_2P(\overline{O})$	Аналогічно
	(mpem-	Відсутність стеричної напруги, загальмоване
	$C_4H_9O)_2P(O)$	обертання навколо зв'язків С-Р, Р-О, О-С _{АІк}

Для багатьох інших реагентів – арилсульфінових кислот, арилсульфонілгідразинів, ацилгідразинів, ароматичних амінів, діалкілфосфітів, реакція можлива для будь-яких N-заміщених *пара*-хінонімінів з ACH3 C=N навіть з такими

212

об'ємними замісниками в *орто*-положенні до зв'язку C=N хіноїдного ядра, як *трет*бутил (в даному випадку враховується розмір *трет*-бутилу уздовж осей x і y), хоча в цьому випадку самі хіноніміни будуть термодинамічно нестійкими і недоступними, як це було зазначено вище.

6.2. Особливості бромування N-заміщених-1,4-бензохінонімінів і Nзаміщених-4-амінофенолів

У зв'язку з тим, що розмір атому Брому значно більше розміру атому Хлору, за прогнозом в N-заміщених-1,4-бензохінонімінах, що містять атоми Брому в обох *орто*-положеннях до імінного атому Карбону, АСНЗ С=N буде проявлятися для більшого кола замісників біля атому Нітрогену хіноніміну (див. розділ 6.1). В разі N-ароїл(ацетил)-3,5-дибром-1,4-бензохінонімінів кут С=N–С повинен скласти 143 град, при цьому можлива термодинамічна нестійкість структури, тобто ймовірне утруднення в їх отриманні, а в разі N-арилсульфоніл-3,5-дибром-1,4-бензохінонімінів кут С=N–S повинен скласти близько 150 град, при цьому такі хіноніміни повинні мати високу термодинамічну нестійкість, а отже синтез їх є малоймовірним.

У зв'язку з цим представляло інтерес дослідження процесів бромування Nзаміщених 1,4-бензохінонімінів і їх відновлених форм. Очікувалося утворення незвичних продуктів при глибокому бромуванні в зв'язку з тим, що утворення 2,3,5,6-тетрабромпохідних хінонімінів має бути ускладненим.

6.2.1. Бромування N-ацил-1,4-бензохінонімінів і N-ацил-4-амінофенолів

При хлоруванні N-ацетил-4-амінофенолу в залежності від умов проведення реакції отримані N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-4-амінофенол і N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімін [93]. Показано, що при хлоруванні N-ацил-4-амінофенолів можливе утворення N-ацил-2,3,6-трихлор-4-амінофенолів, N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-4-амінофенолу і N-ацил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів [332].

Утворення N-ацил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів представляло інтерес в зв'язку з наявністю в них активованого стерично напруженого зв'язку C=N с прогнозованим валентним кутом C=N–C 134 град [305]. Відомостей про бромування N-ацил-4-амінофенолів не виявлено, хоча N-ацил-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензо-

хіноніміни повинні мати ACH3 C=N з ще більшим кутом C=N-C 143 град зважаючи на значний об'єм атомів Брому [305].

Передбачалося, що при валентному куті C=N-X близько 145 град хіноніміни стають нестійкими, а їх синтез – неможливим [305]. Так, наприклад, вже не вдалося синтезувати N-хлор-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімін з прогнозованою величиною валентного кута C=N-Cl 143 град [305].

При бромуванні N-ацил-4-амінофенолів **6.19** основними продуктами є N-ацил-2-бром(2,6-дибром-, 2,3,6-трибром)-4-амінофеноли **6.20–6.22** [331]. Подальші дослідження показали, що при більш глибокому бромуванні можуть бути виділені стійкі сполуки жовтого кольору, які спочатку були ідентифіковані як N-ацил-2,3,5,6тетрабром-1,4-бензохіноніміни [388]. Спектри ЯМР ¹Н не суперечили запропонованій структурі, однак зміст брому був заниженим.

Сумнів викликала висока стабільність синтезованих сполук і відсутність реакцій 1,2-приєднання, характерних для хінонімінів з АСНЗ С=N, і, в першу чергу, найбільш характерна реакція зі спиртами [388].

Згідно з отриманими для цих сполук спектрами ЯМР ¹³С кількість сигналів в слабкому полі ($\delta_{\rm C}$ 120–180 м.ч.) становить одинадцять, тоді як для N-ароїл-2,3,5,6тетрабром-1,4-бензохінонімінів мало бути дев'ять сигналів.

Для встановлення структури отриманих сполук нами виконано рентгеноструктурний аналіз (РСА) продукту бромування N-бензоїл-4-амінофенолу. Було показано, що сполука має будову 2-бензоїлокси-3,5,6-трибром-1,4-бензохінону **6.23б** (рисунок 6.5).



Рис. 6.5. Будова молекули 2-бензоїлокси-3,5,6-трибром-1,4-бензохінону **6.236** за даними РСА

Таким чином показано, що кінцевими продуктами бромування N-ацил-4-

амінофенолів **6.19** в ДМФА при 80° С при співвідношенні амінофенол-Br₂ (1:8) є відповідні 1,4-бензохінони **6.23** (схема 6.1).



 $R = Me (a), Ph (6), 4-MeC_{6}H_{4} (B), 3-MeC_{6}H_{4} (\Gamma), 4-ClC_{6}H_{4} (Д), 2-ClC_{6}H_{4} (e), 4-NO_{2}C_{6}H_{4} (𝔅), 4-FC_{6}H_{4} (3).$

Слід зазначити, що при прямому бромуванні N-ацил-4-амінофенолів в ДМФА не вдалося отримати тетрабром-4-амінофеноли (див. схему 6.1). Бромуванню не піддавалися також трибром-4-амінофеноли **6.22**. У жорстких умовах (підвищені температури і великий надлишок Br₂) утворюється броманіл **6.24**.

Тетрабром-4-амінофеноли вдається отримати з N-ароїл-2,3,6-трибром-1,4бензохінонімінів в суміші ДМФА–АсОН (1:5) згідно зі схемою 6.2 тільки на прикладі 4-нітробензоїлпохідного **6.25**.



Спроба окиснити N-4-нітробензоїл-2,3,5,6-тетрабром-4-амінофенол **6.26** до N-4нітробензоїл-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміну не увінчалася успіхом, утворюється броманіл **6.24**, що підтверджує нестабільність N-ароїл-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонімінів через високе значення кута C=N–C, а отже, неможливість їх отримання.

При дії брому в суміші ДМФА–АсОН (1:5) на отриманий ацилюванням N-бензоїл-2,3,6-трибром-4-амінофенол **6.226** був виділений відповідний хінонімін **6.27**, він же утворюється з амінофенолу **6.226** окисненям його тетраацетатом свинцю (схема 6.3).



Таким чином N-ароїл-2,3,6-трибром-4-амінофеноли **6.22** не є проміжними сполуками в ланцюжку перетворень, що призводять до утворення хінонів **6.23**.

При подальшому дослідженні процесів бромування N-ароїл(ацетил)-1,4бензохінонмоноімінів вдалося встановити проміжні сполуки в процесі утворення хінонів **6.23**, а також отримати тетрабромзаміщені хіноніміни.

При бромуванні N-ацил-1,4-амінофенолів **6.19а**–д, в залежності від умов (варіювалися розчинник, концентрація, температура, молярне співвідношення речовина:бром) з реакційного розчину вдається виділити N-ароїл-2-бром-1,4-амінофеноли **6.226,в,д**, N-ацил-2,6-дибром-1,4-амінофеноли **6.29а–в**, N-3-толуоїл-2,3,6-трибром-1,4-амінофенол **6.30г** і N-ацил-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміни **6.31а–в,д** (схема 6.4).



 $R = CH_3$ (а), C_6H_5 (б), 4- $CH_3C_6H_4$ (в), 3- $CH_3C_6H_4$ (г), 4- ClC_6H_4 (д)

Причому N-ацил-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміни **6.31** утворюються в ДМФА або суміші ДМФА–АсОН при високих температурах (60–80°С) і при великому надлишку брому (співвідношення вихідний амінофенол–бром досягає 1:10).

Слід зазначити, що, в основному, спектр продуктів бромування N-ацил-1,4амінофенолів збігається з таким для N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів. Однак кінцевими продуктами бромування N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів є N-арилсульфоніл-2,3,6-трибром-1,4-бензохіноніміни, а кінцевими продуктами бромування N-ацил-1,4-амінофенолів — N-ацил-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміни. Таким чином, в разі N-ацил-1,4-амінофенолів вдається ввести в хіноїдне ядро максимальну кількість атомів брому.

Для N-ацил-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонімінів **6.31** згідно моделям "Tartu Models" кут C=N-C становить 143 град – величина, близька за значенням до
передбачуваної верхньої межі термодинамічної стійкості N-заміщених *пара*хінонімінів, тому сполуки **6.31** вдається отримати при бромуванні N-ацил-1,4амінофенолів, але в жорстких умовах. Крім того вони є дуже нестійкими – при доступі вологи повітря піддаються гідролізу до броманілу **6.24** протягом декількох годин.

Склад і будова сполук **6.286, в, д, 6.29а-в, 6.30г, 6.31а-в, д** встановлені на підставі елементного аналізу (таблиця А.12), даних ІЧ, ЯМР ¹Н і ЯМР ¹³С спектрів (таблиці В.11, Г.5).

Взаємодія брому з N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінами **6.32–6.38**, що містять від одного до трьох атомів галогену в хіноїдному ядрі з вільним *орто*-положенням по відношенню до імінного атому Карбону, в хлороформі при співвідношенні хінонімін–бром 1:5, призводить до утворення бензоксазолів **6.39–6.44** (схема 6.5). Бромування в інших розчинниках (ДМФА, АсОН, суміш ДМФА–АсОН), з іншим співвідношенням реагентів призводить до утворення 5-ароїл-1,4-бензохінонів.



6.32, **6.39**: $R^{1} = Me$, $R^{2} = R^{3} = Cl$; **6.33**, **6.40**: $R^{1} = Me$, $R^{2} = R^{3} = Br$; **6.34**, **6.41**: $R^{2} = Me$, $R^{1} = R^{3} = Cl$; **6.34**, **6.42**: $R^{2} = Me$, $R^{1} = R^{3} = Br$; **6.36**: $R^{2} = Me$, $R^{1} = i$ -Pr, $R^{3} = H$; **6.37**, **6.43**: $R^{2} = Me$, $R^{1} = i$ -Pr, $R^{3} = Cl$; **6.38**, **6.44**: $R^{2} = Me$, $R^{1} = i$ -Pr, $R^{3} = Br$; $X = C_{6}H_{5}$ (a), 4-MeC₆H₄ (b), 4-ClC₆H₄ (b), 4-NO₂C₆H₄ (c), 3-NO₂C₆H₄ (c), 4-Br-3-MeOC₆H₃ (e), Me (c).

Бензоксазоли **6.46а,б** були отримані при бромуванні в аналогічних умовах 4ароїліміно-2,6-ди-*трет*-бутил-5,5,6-трихлор-2-циклогексен-1-онів **6.45а,б** [339] (схема 6.6). Причому в кінцевому продукті **6.46** присутня тільки одна *трет*бутильна група. Подібне заміщення *трет*-бутильної групи спостерігалося і під час хлорування 4-аміно-N-ароїл-2,6-ди-*трет*-бутилфенолів [339] і в реакції 2,6-ди*трет*-бутил-1,4-бензохінон-4-оксиму з S_2Cl_2 в присутності N-етилдіїзопропіламіну і N-хлорсукциніміду в тетрагідрофурані [389].



 $X = C_6H_5$ (**a**), 4-MeC₆H₄ (**6**)



Рис. 6.6. Молекулярна структура 5-бром-6-гідрокси-7-ізопропіл-4-метил-2-(4метилфенил)-1,3-бензоксазолу **6.44б** за даними РСА

Раніше в роботі [390] передбачалося, що при гідрохлоруванні деяких хінонімінів бензоксазоли утворюються в результаті протонування атому Нітрогену і подальшого замикання циклу через атом Карбону, що знаходиться в *орто*положенні по відношенню до другого імінного атому Карбону, який має частковий позитивний заряд. Але при бромуванні хінонмоноімінів **6.32–6.38** в реакційній суміші відсутні протони. Нами [338, 391] встановлено, що галогенування Nзаміщених 1,4-бензохінонмоноімінів відбувається через утворення проміжного галогенонієвого іону або карбокатіону.

В результаті бромування хінонмоноімінів в присутності LiCl встановлено, що атом брому входить в орто-положення по відношенню до карбонільного атому Карбону [391]. На підставі вищесказаного можна припустити, що при бромуванні хінонмоноімінів 6.32-6.38 спочатку відбувається утворення бромонієвого іону А, який може переходити в таутомерну форму Б і карбокатіон В, для якого в хлороформі більш вигідним стає замикання циклу з утворенням проміжної структури Γ , ніж приєднання аніону брому (схема 6.7). Структура Γ в результаті прототропного перегрупування і відщеплення іону брому перетворюється в кінцевий бензоксазол. У полярних протоновмісних розчинниках, що сприяють поляризації молекули брому і протонуванню хінонмоноіміну, більш вигідним є аніону брому, тому утворюються похідні хінонмоноімінів приєднання i амінофенолів з більш високим ступенем бромування. Таким чином, механізм

утворення бензоксазолів **6.39–6.34**, **6.46** відрізняється від механізмів, запропонованих в роботах [90, 390, 392–394].



Бензоксазоли отримані, в основному, при бромуванні хінонмоноімінів, у яких вільним є тільки одне положення 3 або 5 хіноїдного ядра. Раніше встановлено, що галогенування N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів відбувається за різними схемами перетворень, що включають: приєднання галогену за подвійним зв'язком хіноїдного ядра, дегідрогалогенування, гідрогалогенування, прототропне перегрупування, електрофільне заміщення, при цьому реакційна маса в багатьох випадках являє собою складну багатокомпонентну суміш [312, 338, 339, 340, 342, 391, 394–396]. При збільшенні кількості галогенів в хіноїдному ядрі приєднання галогенів і галогеноводнів стає більш складним і вимагає більш жорстких умов проведення процесу [312, 340, 342, 395-397]. На підставі цього можна припустити, що при бромуванні N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів, що мають 2 або більше вільних положень в хіноїдному ядрі, після першого етапу приєднання молекули брому і дегідробромування в розчині неминуче присутні молекули бромоводню. В результаті більш вигідним стає подальше бромування або гідробромування хіноїдного ядра, ніж замикання циклу через атом Оксигену.

Очевидно, що в жорстких умовах бромування можливо розкриття бензоксазольного циклу в 2-арил-6-гідроксибензоксазолах, в результаті чого утворюються ароїлокси-1,4-бензохінони. У різних умовах бромування утворюються або бензоксазоли, або продукти розкриття бензоксазольного циклу з одночасним гідролізом і подальшим окисненням з утворенням в кінцевому рахунку ароїл(ацетил)окси-1,4-бензохінонів. Ймовірно, цей процес є пов'язаним зі стійкістю бензоксазольного циклу в 2-арил(метил)-6-гідроксибензоксазолах. Найбільш нестійкими, очевидно, є 2-арил(метил)-4,5,7-трибром-6-гідроксибензоксазоли, які в умовах бромування піддаються перетворенню в 5-ароїл-(ацетил)окси-3,5,6-трибром-1,4-бензохінони **6.23** за схемою 6.8:



R = Me (**a**), Ph (**б**), 4-MeC₆H₄ (**в**), 4-ClC₆H₄ (д)

Причому одночасного утворення бензоксазолів і ароїл(ацетил)окси-1,4бензохінонів не спостерігалося. 2-Арил(метил)-4,5,7-трибром-6-гідроксибензоксазоли не були виділені з реакційних сумішів.

В разі бромування в жорстких умовах з великим надлишком брому метилзамещених в хіноїдному ядрі N-ароїл-1,4-бензохінонмоноімінів: N-бензоїл-2-метил-5,6-дибром-1,4-бензохіноніміну [342], N-бензоїл-2,5-диметил-6-бром-1,4-бензохіноніміну, N-бензоїл-3-метил-5-ізопропіл-2-бром-1,4-бензохіноніміну [340], N-ароїл-2,6-диметил-5-бром-1,4-бензохіноніміну [395, 336] отримані 5-ароїл-2циклогексен-1,4-діони **6.47**, які є стійкими сполуками і не піддаються дегідробромуванню. Ймовірно, їх утворення, як і утворення 5-ароїлокси-3,5,5трибром-1,4-бензохінонів **6.23**, відбувається через стадію утворення відповідних дигідробензоксазолів **6.48** (схема 6.9):



6.2.2. Бромування N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів і їх відновлених форм

N-(N-Арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохіноніміни є похідними N-ароїл-1,4-бензохінонімінів, тому для них можна було очікувати аналогічні результати бромування, в тому числі утворення тетрабромпохідних хінонімінів, тому що стерична ситуація для групи атомів C=N−C є однаковою зі стеричною ситуацією аналогічної групи атомів N-ароїл-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонімінів. Згідно з моделями "Tartu Models" кут C=N−C для N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-2,3,5,6тетрабром-1,4-бензохінонімінів становить 143 град, як і для N-ароїл-2,3,5,6тетрабром-1,4-бензохінонімінів. Здійснено бромування N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **6.50** і їх відновлених форм – N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-амінофенолів **6.49**. Бромування здійснювали молекулярним бромом в середовищі диметилформаміду, етанової кислоти, суміші ДМФА–СН₃CO₂H (1:5), ДМФА, хлороформу і чотирихлористого карбону. Умови бромування, основні продукти реакції, їх виходи, способи виділення з реакційної маси наведені в таблиці Д.13.

На глибину бромування N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-амінофенолів **6.49а**–в впливає природа розчинника, мольне співвідношення вихідна речовина – Br₂ і температура (див. табл.Д.13). Як і зазначалося в попередніх роботах [328], диметилформамід сприяє більш глибокому бромуванню. При бромуванні N-(Nарилсульфоніларилімідоїл)-1,4-амінофенолів **6.49а–в**, в залежності від умов, з реакційного розчину вдається виділити N-(N-фенілсульфонілбензімідоїл)-2-бром-1,4-амінофенол **6.51а**, N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-2,6-дибром-1,4-амінофеноли **6.52а–в**, N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-2,6-дибром-1,4-амінофеноли **6.52а–в**, N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-2,3,6-трибром-1,4-амінофеноли **6.54а,в**, N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-2,3,6-трибром-1,4-бензохіноніміни **6.55а–в**, N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміни **6.56а,в** і N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміни **6.57а,6** (схема 6.10).



В основному спектр продуктів бромування N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-амінофенолів збігається з таким для N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів [328]. Однак утворюються також тетрабромпохідні хінонімінів **6.57а,6** і тетрабромпохідні амінофенолів **6.56а,в**. Утворення тетрабромпохідних хінонімінів добре узгоджується з вищенаведеними теоретичними обгрунтуваннями – прогнозом ACH3 C=N. N-(N-Арилсульфонілбензімідоїл)-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміни **6.57а,6** є порівняно стійкими сполуками, однак при тривалому зберіганні, а також при дії вологи розкладаються з утворенням броманілу.

Згідно з даними РСА для N-(N-4-толілсульфонілбензімідоїл)-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохіноніміну **6.576** кут C=N-C становить 136,6 град (див. розділ 6.12).

При бромуванні N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **6.50а,6** спектр продуктів є декілька вужчим – не утворюються N-(N-арилсульфоніл-бензімідоїл)-2-бром-1,4-амінофеноли **6.51** і N-(N-арилсульфонілбензімідоїл-2,6-ди-бром-1,4-бензохіноніміни **6.53** (схема 6.11).



При бромуванні N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів і їх відновлених форм при незначному співвідношенні вихідна речовина–Br₂ в більшості випадків виділялися N-арилсульфоніл-2,3,6-трибром-1,4-амінофеноли [69, 328]. Пояснень переважного утворення трибромпохідних в той час не було дано.

Передбачалося, що для N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів відбувається ароматичне бромування з послідовним введенням атомів Брому в положення 2, 6 і 3, при цьому утворюються відповідні відновлені форми, в тому числі і N-арилсульфоніл-2,3,6-трибром-1,4-амінофеноли [69].

При бромуванні N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів на першій стадії утворюються продукти приєднання однієї молекули Br₂ за зв'язком C=C хіноїдного ядра з утворенням напівхіноїдних структур, які в подальшому в результаті декількох проміжних стадій перетворюються в N-арилсульфоніл-2,3,6-трибром-1,4-амінофеноли [69].

З метою виявлення окремих проміжних стадій при бромуванні N-(Nарилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **6.50** і N-(N-арилсульфоніларилімідоїл) -1,4-амінофенолів здійснено бромування N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-2-бром-1,4бензохінонімінів **6.58** при співвідношенні вихідна речовина—Br₂ (1:1) в етановій кислоті. З високим виходом отримано N-(N-бензолсульфонілбензімідоїл)-2,3,6-трибром-1,4амінофенол **6.54a** (див. табл.Д.13), що свідчить про приєднання молекули Br₂ за зв'язком C=C хіноїдного ядра з утворенням напівхіноїдної структури **6.59** жовтого кольору, яка зникає в момент виділення, тому що вона піддається прототропному перегрупуванню з утворенням сполук **6.54а,6** (схема 6.12). Виділити в індивідуальному вигляді проміжні циклогексенові структури **6.59** не вдається.



 $Ar = C_6H_5$ (**a**), 4-CH₃C₆H₄ (**б**)

При бромуванні N-(N-арилсульфонілбензімідоїл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.60а–и** з двома алкільними замісниками в положеннях 2 і 5 в якості кінцевих продуктів бромування були отримані N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-2,5-діалкіл-3,6-дибром-1,4-бензохінонмоноіміни **6.67а–в – 6.69а–в** (схема 6.13):



6.60–6.63: Ar = C₆H₅ (**a**,**r**,**ж**), 4-CH₃C₆H₄ (**b**,**д**,**3**), 4-ClC₆H₄ (**b**,**e**,**u**), R¹=R²=Me (**a**-**b**), R¹=*i*-Pr, R²=Me (**r**-**e**), R¹=Me, R²=*i*-Pr (**ж**-**u**); **6.64–6.69:** Ar = C₆H₅ (**a**), 4-CH₃C₆H₄ (**b**), 4-ClC₆H₄ (**b**); **6.64, 6.67:** R¹=R²=Me; **6.65, 6.68:** R¹=*i*-Pr, R²=Me; **6.66,6.69:** R¹=Me, R²=*i*-Pr

Будову хінонмоноімінів **6.67а–в** – **6.69а–в** підтверджено рентгенострутурним дослідженням 2,5-дибром-6-ізопропіл-3-метил-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)-метил]-1,4-бензохінонмоноіміну **6.68в** (рисунок 6.7).



Рис. 6.7. Структура 2,5-дибром-6-ізопропіл-3-метил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно-(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміну **6.68в** за даними РСА Характерною особливістю хінонмоноіміну **6.68в** є значне збільшення кута C=N-C (135,4 (6) град), що обумовлено впливом замісників в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра. На основі цього можна стверджувати, що хінонмоноіміни **6.67а–в – 6.69а–в** мають ACH3 C=N.

6.3. Структурні особливості і особливості спектрів ПМР і ЯМР ¹³С Nзаміщених *пара*-хінонімінів з АСНЗ С=N. *Z,E*-Ізомеризація

В літературі є дані про структурні параметри N-заміщених *пара*бензохінонмоно- і діімінів різної будови і, зокрема, величини валентних кутів C=N–X. За даними рентгеноструктурного аналізу, величина кута C=N–X становить для заміщених в ядрі метилових естерів *пара*-бензохінонмонооксимів 113–114 град (C=N–O) [406], для 2,6-ди-*трет*-бутил-N-*пара*-бромфенил-1,4-бензохінонмоноіміну 120 град (C=N–C_{Ar}) [301], для N,N'-ди(1-нафтил)-1,4-бензохінондііміну 122.6 град (C=N–C_{Ar}) [384], для 2,6-діізопропіл-N-*пара*-хлорфенілтіо-1,4-бензохінонмоноіміну 120.5 град (C=N–S) [302], для N,N'-ди(фенілтіо)-1,4-бензохінондііміну 119.5 град (C=N–S) [407], для 2,6-дихлор-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну 126.3 град (C=N–S) [304] і для N,N'-диметилсульфоніл-1,4-бензохінондііміну 128 град (C=N–S) [297].

Найдені в літературі значення енергії активації процесу інверсії при атомі Нітрогену N-заміщених *пара*-бензохінонмоно- і диімінів (ΔG[≠]) складають для Оарилових естерів 2,6-ди-трет-бутил-1,4-бензохінонмонооксимів >101 кДж/моль [349], для 2,6-ди-трет-бутил-N-арил-1,4-бензохінонмоноімінів – 75–90 кДж/моль 2,6-діізопропіл-N-(2-метил-5-нітрофеніл)-1,4-бензохінонмоноіміну [408], лля в залежності від розчинника – 81.5-85.2 кДж/моль [349], для N,N'-ди(2,4діетилфеніл)-1,4-бензохінондііміну – 83.7 кДж/моль [409], для N-арилтіо-1,4бензохінонмоноімінів з різними замісниками в ядрі – 70-84 кДж/моль [349], для Nметилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну – 76 кДж/моль, для 2,6-ди-трет-бутил-Nарилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів – 71-80 кДж/моль [314], для N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з різними замісниками в ядрі – 65–76 кДж/моль [349], для N,N'-диметилсульфоніл-1,4-бензохінондііміну – 72.4–72.8 кДж/моль, для N,N'-дипара-толілсульфоніл-1,4-бензохінондііміну – 69.9–70.3 кДж/моль [218].

Порівняння величин енергії активації із структурними параметрами бензохінонамінів вказує на антибатность зміни величин ΔG[≠] та валентного кута C=N-X (таблиця 6.4).

Таблиця 6.4

Значення валентного кута C=N–X і енергії активації процесу інверсії при атомі Нітрогену N-заміщених пара-бензохінонмоноімінів

N-Заміщений <i>пара</i> -бензохінонмоноімін	Кут C=N–X, град	$\Delta \mathrm{G}^{≠}$, кДж/моль
R(Ar)O = O	113–114	>101
	120–123	75–90
ArS N=	~120	70–84
ArSO ₂ N=	126–128	65-80

Відзначимо, що наведені літературні дані по енергії активації процесу інверсії при атомі Нітрогену *пара*-бензохінонмоноімінів визначені методом ЯМР спектроскопії і відносяться в основному до 2,6-дизаміщених в хіноїдному ядрі сполук. При наявності одного замісника в α-положенні до іміногрупи молекули *пара*-бензохінонмоно- і діімінів існують в розчині, згідно спектрам ЯМР, тільки у вигляді одного *транс*-ізомеру [349]. Це відноситься до 2,3,6-тригалогензаміщеним *п*-бензо-хінонмоноімінів **6.70**, **6.71** і 2,5-дибромзаміщеним *пара*-бензохінондіімінів **6.72** [69].



Проведені дослідження методом ЯМР спектроскопії 3,5-дизаміщених *пара*бензохінонмоноімінів **6.73** [349] і 2,3,5,6-тетрахлорзаміщених *пара*-бензохінонмоноі діімінів **6.73, 6.74** (Ar=C₆H₅, 4-CH₃C₆H₄, 4-C1C₆H₄) [69] показали, що введення замісників (C1, CH₃) в обидва α-положення до іміногрупи призводить до зниження величини енергії активації процесу інверсії при атомі Нітрогену. Причому це зниження настільки значне, що процес залишається швидким в шкалі часу ЯМР аж до температури 210 К (200 МГц) [69, 349].



На підставі вищенаведеного зв'язку між величиною енергії активації процесу інверсії при атомі Нітрогену і валентним кутом C=N–X (див. табл. 6.4) можна припустити, що в *n*-бензохінонмоно- і діімінах **6.73 6.74** відбувається зміна геометрії фрагменту **A**, яка, очевидно, пов'язана зі значним збільшенням валентного кута C=N–X, тобто об'ємні групи в 3,5-положеннях хіноїдного ядра повинні збільшувати кут C=N–X і при цьому величина бар'єру інверсії відповідно повинна зменшуватися.



Наявність таких об'ємних замісників, як атоми Хлору в обох α-положеннях по сусідству з сульфогрупою, робить молекули *пара*-хінонмоно- і діімінів стерично перевантаженими, що повинно позначитися на хімічних властивостях цих сполук. Особливо це стосується зв'язку C=N, електронна будова якого може значно відрізнятися від такого для сполук без замісників в обох α-положеннях до іміногрупи.

6.3.1. Вивчення процесів Z, E-ізомеризації в N-арилтіо-1, 4-бензохінонімінах

Методом динамічної спектроскопії ПМР вивчена ізомеризація N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів відносно C=N зв'язку [218].

Величина бар'єру *Z,E*-ізомеризації для ди-*n*-толілпохідного дорівнює 69.9 кДж/моль для *цис*-ізомеру та 70.3 кДж/моль для *транс*-ізомеру, тобто при кімнатній температурі в розчині міститься рівноважна суміш з незначним переважанням *транс*-ізомеру.



Кесслером [412] визначено бар'єр *Z*,*E*-ізомеризації N-фенілсульфоніл-2,6-ди*трет*-бутил-1,4-бензохінонмоноіміну дорівнює 71,6 кДж/моль і було запропоновано інверсійний механізм процесу *Z*,*E*-ізомеризації.

Для N-заміщених 1,4-бензохінонімінів **6.75**, як представників класу іміно сполук [413–415], є характерним процес *Z*,*E*-ізомеризації:



Для внутрішньомолекулярної ізомеризації в імінах загальної формули $R^1R^2C=N-Y$ зазвичай розглядається два механізми: обертальний механізм – обертання N-замісника навколо зв'язку C=N з гомолітичним або гетеролітичним розривом π -зв'язку з непланарним перехідним станом **Ж** (схема 6.14) і інверсійний механізм – інверсія біля атому Нітрогену через планарний перехідний стан з лінійним фрагментом C=N-Y, в якому атом Нітрогену є *sp*-гібридним (перехідний стан **З**) або комбінація обох механізмів:



Якщо в станах Д і Е $R^1 = R^2 - ма\varepsilon$ місце вироджена *Z*,*E*-ізомеризація або топомеризація.

Вибір між двома вищезгаданими механізмами ізомерізації базується на впливі властивостей замісників при C=N зв'язку на термодинамічні активаційні параметри, а також на ефекти розчинників [412, 416, 417].

Для бензохінонімінів, як представників класу імінних систем, характерне явище виродженої і невиродженої *Z*,*E*-ізомерії. Величина енергетичного бар'єру, що визначає можливість таких конформаційних перетворень (*Z*,*E*-ізомеризація), істотно залежить від природи замісників біля атому Нітрогену і лежить в межах 40-100 кДж/моль [412, 416, 417], а значить дані процеси можуть бути досліджені методами спектроскопії ЯМР. Як показує аналіз літературних даних, більшість робіт, присвячених вивченню процесів Z, E-ізомеризації в бензохінонімінах, стосується дослідження лише сполук, що містять в положеннях 2 і 6 хінонімінного фрагменту трет-бутильні групи [313, 314, 408]. В основному це пов'язано з тим, що останні виявляються в спектрах ЯМР синглетними сигналами, для яких легко може бути знайдена температура їх коалесценції і потім, на підставі відомих наближених формул [349, 418], визначена величина вільної енергії активації при даній температурі. Наслідком такого обмеження на природу замісників є той факт, що практично всі дослідження стосуються вивчення впливу замісників біля атому Нітрогену (або в бензольному кільці, приєднаному до цього замісника) на величини ізомеризаційних бар'єрів. В результаті таких досліджень було встановлено, що в 2,6ди-трет-бутилзаміщених N-арил- [413], N-ароїл- [313] і N-арилсульфоніл-1,4бензохінонімінах [314, 416, 417] введення електроноакцепторних груп в параположення бензольного кільця призводить до зниження енергії активації процесів *Z,E*-ізомеризації. У той же час в сполуках з двовалентним атомом Сульфуру біля атому Нітрогену (N-арилтіо-1,4-бензохіноніміні) наявність таких замісників збільшує активаційний бар'єр [419]. Причому подібна тенденція спостерігається і для інших імінних систем, що містять біля атому Нітрогену тіоарильний фрагмент і, зокрема, для Tol₂C=N-S-Ar [420]. Природа такої відмінності цих сполук від інших типів бензохінонімінів не встановлена, хоча деякі спроби пояснити цей факт робилися [421]. Не виключено, що таке перетворення залежності пов'язано зі зміною механізму ізомеризації в цих системах – з інверсійного на обертальний, або з більш складним механізмом їх ізомеризації. Нагадаємо, що процес ізомеризації в імінах може здійснюватися як шляхом обертання навколо зв'язку C=N, так і шляхом інверсії атому Нітрогену через лінійний перехідний стан, в якому останній є spгібридним.

Як вже було зазначено, більшість наявних в літературі даних за величинами бар'єрів Z, E-ізомеризації бензохінонімінів отримано по наближеним формулам [418], що дозволяє визначати величини вільної енергії активації лише при температурі коалесценції синглетних сигналів, різної для різних сполук. Природно, порівняння отриманих таким чином величин не завжди коректно, також як і виправдовування припущення про рівність ентропій активації в різних, але близьких за будовою, сполуках. Зазначимо також, що більша частина наявних в літературі даних, що стосуються дослідженню процесів ізомеризації бензохінонімінів методом ЯМР, отримана на спектрометрах з напруженістю магнітного поля менше 100 МГц, коли різниця хімічних зсувів груп, які беруть участь в обмінному процесі, незначна і що істотно позначається на точності визначення кінетичних і термодинамічних характеристик даних процесів [422]. Внаслідок цього багато отриманих результатів потребують, на наш погляд, в переоцінці. Тому нами було зроблено дослідження процесів Z, E-ізомеризації ряду N-арилтіо-1, 4-бензохінонімінів 6.76-6.85, що містять різні замісники як в бензольному кільці, так і в хіноїдному фрагменті, методом аналізу повної форми лінії в спектрах ЯМР. Відзначимо, що в літературі відсутні будь-які дані відносно впливу замісників в різних положеннях хінонімінного фрагменту на процеси Z, E-ізомеризації в бензохінонімінах.

Отримані в результаті проведених досліджень дані представлені в таблиці 6.5.

Термодинамічні активаційні параметри процесів Z,E-ізомеризації в

N-арилтіо-1,4-бензохінонімінах виду



Спо-	\mathbf{P}^1	\mathbf{P}^2	P ³	\mathbf{P}^4	P	Розчин-	$\Delta G^{\#}_{298K}$,	$\Delta H^{\#},$	$\Delta S^{\#}$,
лука	K	K	К	Ν	K	ник	кДж/моль	кДж/моль	Дж/моль К
6.76a	Η	Η	Η	Η	OMe	$DMSO-d_6$	74.7	75.5	2.7
6.76b	Н	Н	Η	Н	Н	DMSO-d ₆	74.1	73.3	-2.3
6.76c	Η	Η	Η	Н	Cl	DMSO-d ₆	73.7	70.7	-9.9
6.76d	Η	Η	Η	Η	NO_2	DMSO-d ₆	76.3	78.5	7.5
6.77c	Me	Н	Η	Н	Cl	DMSO-d ₆	75.1	68.1	-23.4
6.78 a	Me	Me	Η	Н	OMe	DMSO-d ₆	75.7	72.1	-11.9
6.78c	Me	Me	Η	Н	Cl	DMSO-d ₆	76.0	69.8	-20.8
6.78d	Me	Me	Η	Η	NO ₂	DMSO-d ₆	77.2	74.9	-7.7
6.79c	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Η	Η	Cl	DMSO-d ₆	78.2	81.3	10.4
6.80a	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Η	Н	OMe	DMSO-d ₆	78.6	86.0	24.9
6.80c	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Η	Н	Cl	DMSO-d ₆	79.2	83.0	13.0
6.80d	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Η	Η	NO ₂	DMSO-d ₆	79.9	82.8	10.1
6.80d	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Н	Н	NO ₂	CDBr ₃	80.7	84.1	11.8
6.80d	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Η	Η	NO ₂	$C_6D_5CD_3$	79.7	83.8	13.5
6.81c	Cl	Н	Η	Н	Cl	DMSO-d ₆	73.3	75.4	7.0
6.82a	Cl	Cl	Η	Н	OMe	DMSO-d ₆	70.0	66.7	-11.1
6.82c	Cl	Cl	Η	Н	Cl	DMSO-d ₆	71.2	68.0	-10.9
6.82d	Cl	Cl	Η	Η	NO ₂	DMSO-d ₆	72.3	69.7	-8.8
6.83c	Br	Br	Η	Η	Cl	DMSO-d ₆	70.9	67.3	-12.2
6.84a	Н	Н	Cl	Cl	OMe	CDCl ₃	71.1	70.4	-2.3
6.84c	Н	Н	Cl	Cl	Cl	CDCl ₃	70.2	69.5	-2.4
6.85d	Н	Н	Cl	Cl	NO ₂	CDCl ₃	68.4	66.0	-8.1
6.86 a	Н	Н	Me	Me	OMe	CDCl ₃	60.4	55.6	-16.1
6.86c	Н	Н	Me	Me	Cl	CDCl ₃	62.4	60.9	-5.1
6.86d	Н	Н	Me	Me	NO_2	CDCl ₃	66.6	64.4	-7.4

Як видно з представлених в таблиці 6.5 даних, для незаміщених і 2,6дизаміщених N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів спостерігається збільшення величин вільної енергії активації $\Delta G^{\#}_{298K}$ з ростом електроноакцепторних властивостей замісників в бензольному кільці. Хоча слід зазначити, що в разі незаміщених сполук таке збільшення ізомеризаційного бар'єру проявляється лише при наявності в *пара*-

положенні бензольного кільця нітрогрупи. Підвищення активаційного бар'єру при збільшенні електроноакцепторних властивостей замісників в бензольному кільці всіх типів досліджених 2,6-дизаміщених N-арилтіо-1,4характерно для бензохінонімінів незалежно від природи замісників в хіноїдному ядрі. Отримані показали істотну залежність величини бар'єру ізомеризації від результати властивостей замісників в хіноїдному фрагменті. Так, введення в положення 2 і 6 алкільних груп призводить до збільшення енергії активації. Причому це збільшення симбатно як збільшенню їх донорної здатності, так і кількості алкільних груп в хіноїдному фрагменті. Навпаки, заміна атомів Гідрогену в положеннях 2 і 6 хінонімінного фрагмента на атоми Хлору знижує величину бар'єру ізомеризації і це зниження збільшується зі зростанням кількості приєднаних атомів.

Слід зазначити підвищення величини бар'єру в бромоформі, що підтверджує інверсійний механізм ізомеризації.

Як показали проведені дослідження для 3,5-дизаміщених N-арилтіо-1,4бензохінонімінів (таблиця 6.5, сполуки 6.84 і 6.85) спостерігається значне зниження величин вільної енергії активації в порівнянні з незаміщеними і 2,6-дизаміщеними сполуками (таблиця 6.5, сполуки 6.76, 6.78-6.80, 6.82, 6.83). Даний факт підтверджує інверсійний механізм ізомеризації N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів, оскільки в разі реалізації обертального механізму ізомеризації наявність замісників у положеннях 3 і 5 хінонімінного фрагменту за рахунок свого стеричного впливу мало б приводити до збільшення бар'єру ізомеризації. Отримані для 3,5дизаміщених сполук результати свідчать про істотну роль природи замісників в зменшенні величин ізомеризаційних бар'єрів: введення метильних груп в положення 3 і 5 хіноїдного ядра сполуки 6.85 призводить до значно більшого зниження бар'єру в порівнянні з 3,5-дихлорзамещенними сполуками 6.84. Більш того, аналіз представлених в таблиці 6.5 даних показує, що збільшення активаційного бар'єру ізомеризації при введенні В пара-положення бензольного кільця електроноакцепторних замісників, яке відзначали і раніше для N-арилтіоімінних систем і яка відрізняє цей клас імінів від інших типів імінних систем, не є їх відмінною характеристикою. Дійсно, з даних таблиці 6.5 видно, що для 3,5дихлорзаміщених хінонімінів спостерігається зміна характеру впливу замісників в бензольному кільці на величини енергій активації процесу Z, E-ізомеризації: електроноакцепторні замісники знижують величину активаційного бар'єру. Причина такої зміни залежності енергії активації при варіюванні замісників в бензольному кільці від природи груп в хінонімінному фрагменті зараз невідома і, можливо, пов'язана з більш складним механізмом ізомеризації N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів - зокрема, з включенням поряд з інверсійним і обертального механізму ізомеризації. Щоб детальніше розібратися в цьому питанні нами було проведено квантово-хімічне вивчення процесів ізомеризації в N-арилтіо-1,4-бензохінонімінах. З цією метою нами були проведені квантово-хімічні розрахунки основних і перехідних станів ряду DFT (B3LYP/6-31+G*). Розрахунки N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів методом проводилися для сполук, що містять в хіноїдному ядрі ті ж замісники, що і експериментально вивчені тіобензохіноніміни. Для визначення тенденцій зміни величин бар'єрів від властивостей замісників в арильному фрагменті в кожному випадку були розглянуті сполуки, що містять в пара-положенні бензольного кільця групи OMe, H, NO₂.

Порівняння теоретично отриманих молекулярних структур основного стану з експериментальними даними для раніше дослідженого методом рентгеноструктурного аналізу N-4-нітрофенілтіо-2,6-ди-*mpem*-бутил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.80d** [423] показало гарну відповідність експериментальним даним (таблиця 6.6), що, на наш погляд, підтверджує правильність обраного для проведення квантово-хімічних розрахунків методу.

Таблиця 6.6

	і валентних кутів в сполуці 6.80а									
	C=O	C=N	N–S	S–C	$C^1 = N - S$	N-S-C ¹				
Експе- римент	1.227(4) Å	1.302(5) Å	1.663(3) Å	1.761(4) Å	119.6(3) град	100.10(17) град				
Теорія	1.233 Å	1.309 Å	1.684 Å	1.779 Å	121.3 град	100.7 град				

Експериментальні та теоретичні величини основних довжин зв'язків і валентних кутів в сполуці **6.80d**

Розрахунки перехідних станів всіх вивчених нами арилтіопохідних 1,4бензохінонімінів показали, що ізомеризація цих сполук здійснюється виключно за інверсійним механізмам з лінійним, або близьким до лінійного, розташуванням триади C=N-S. Спроби оптимізації перехідного стану, що відповідає процесу ізомеризації за механізмом обертання, (тобто структури, в якій зв'язок N–S був би перпендикулярним площині хінонімінного фрагменту), приводили до вже відомої структури – перехідного стану ізомеризації за механізмом інверсії. Очевидно, згадана структура не є істинним перехідним станом. Це, в свою чергу, свідчить про те, що в умовах експерименту ізомеризація за механізмом обертання взагалі не реалізується.

Слід зазначити, що проведені розрахунки пророкують для N-арилтіо-1,4бензохінонімінів існування другого локального мінімуму – продукту ізомеризації за механізмом інверсії. Перехід з одного основного стану в інший, ідентичний йому, являє собою комбінацію двох процесів – власне інверсії і повороту навколо зв'язку N-S. Як приклад, на рисунку 6.5 показані всі теоретично розраховані структури для молекули N-фенілтіо-1,4-бензохіноніміну, що описують зазначені процеси. У таблиці 6.7 представлені енергії як основних (ОС), так і перехідних станів (ПС) для всіх теоретично вивчених N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів, а також різниці цих енергій, що характеризують величини бар'єрів обох процесів – процесу інверсії ($\Delta E_{\rm UK}$) і процесу обертання навколо зв'язку N–S ($\Delta E_{\rm UM}$). Як видно з даних таблиці 6.7, теоретичні результати, що отримані, добре узгоджуються з експериментальними даними за величинами активаційних бар'єрів ізомеризації (див.табл. 6.5). Так, для всіх розглянутих груп 2,6-дизаміщених бензохінонімінів, що містять однакові замісники в хіноїдному ядрі, спостерігається зростання величини бар'єру інверсії атому Нітрогену зі збільшенням електроноакцепторних властивостей замісників в бензольному кільці. Крім того, проведені розрахунки передають також тенденцію впливу замісників в хінонімінному кільці на величину бар'єру ізомеризації. З представлених даних в таблиці 6.7 видно, що різниця енергій ΔE_{uk} збільшується при заміні атомів Гідрогену в 2,6-положеннях хіноїдного фрагменту на алкільні замісники і зменшується при введенні в ці положення атомів Хлору.

Таблиця 6.7

	Е _И , а.о.	Е _к , а.о.	Ел, а.о.	E _M , a.o.	ΔЕ _{ИК} , кДж/моль	<u>ΔЕим,</u> кДж/моль
6.76a (syn) ^a	-1105.152461	-1105.125906	-1105.146050°	-1105.135480	69.7	44.5
(anti)	-1105.152560	-1105.125813		-1105.135523	70.2	44.8
6.76b	-990.658619	-990.631540	-990.650407	-990.640778	71.0	46.8
6.76d	-1195.166138	-1195.137803	-1195.154069	-1195.149509	74.4	43.7
6.78a (syn) ^a	-1183.740201	-1183.712801	-1183.733157 ^b	-1183.723882	71.9	42.8
(anti)	-1183.740214	-1183.712426		-1183.723903	73.0	42.8
6.78b	-1069.246581	-1069.218723	-1069.237667	-1069.229750	73.1	44.2
6.78d	-1273.755056	-1273.725779	-1273.742123	-1273,739480	76.9	40.9

Енергії основних і перехідних станів (загальна Е і відносна ∆Е) в N-арилтіо-1,4-бензохінонімінах **6.76–6.85**

6.80a (syn) ^a	-1419.443164	-1419.415591	-1419. 435405 ^b	-1419.426618	72.4	43.4
(anti)	-1419.443084	-1419.415646		-1419.426650	72.0	43.1
6.80b	-1304.949604	-1304.921479	-1304.939990	-1304.932665	73.8	44.5
6.80d	-1509.457971	-1509.428626	-1509.444672	-1509.442606	77.0	40.3
6.82a (syn) ^a	-2024.356067	-2024.330347	-2024.350241	-2024.338514	67.6	46.1
(anti)	-2024.356108	-2024.330352		-2024.338606	67.6	46.0
6.82b	-1909.861816	-1909.835613	-1909.854242	-1909.843472	68.8	48.2
6.82d	-2114.368505	-2114.340867	-2114.357091	-2114.351123	72.6	45.6
6.84a (syn) ^a	-2024.350393	 2024.332029 ^b	-2024.334448 ^b	-2024.322699	47.9	72.7
(anti)	-2024.350266			-2024.322726		72.3
6.84b	-1909.856111	-1909.836483	-1909.838763	-1909.827346	51.5	75.5
6.84d	-2114.362812	-2114.340855	-2114.343004	-2114.335432	57.6	71.9
6.85a (syn) ^a	-1183.730212	-1183.710021 ^b	-1183.714495 ^b	-1183.708028	53.0	58.2
(anti)	-1183.730323			-1183.707931		58.8
6.85b	-1069.236104	-1069. 214731	-1069.218951	-1069.214564	56.1	56.6
6.85d	-1273.743892	-1273.719441	-1273.723344	-1273.723888	64.2	52.5

Примітка: ^а Дві різні конформації з *сін-* і *анти-*орієнтацією групи МеО відносно S–N зв'язку

Окремо зупинимося на результатах, отриманих для розглянутих 3,5-дизаміщених N-арилтіобензохінонімінів. Як видно з даних таблиці 6.7, теоретичне дослідження передбачає для цих сполук зменшення величини бар'єру ізомеризації, що узгоджується з експериментом. У той же час, наявність замісників в цих положеннях, як показують проведені розрахунки, призводить до зростання величини бар'єру обертання навколо зв'язку N–S (збільшення значення $\Delta E_{\rm MM}$). Так, якщо в разі 2,6-дизаміщених сполук, бар'єр обертання був істотно нижче бар'єру інверсії, то в 3,5-диметилзаміщених бензохінонімінах ці величини ($\Delta E_{\rm MM}$ і $\Delta E_{\rm MK}$) стають порівнянними, а в разі 3,5-дихлорзаміщених сполук величина ΔE_{AD} значно перевищує значення $\Delta E_{\rm UM}$. Тобто для 3,5-дихлорзаміщених тіобензохінонімінів швидкість процесу топомеризації N-арилтіовеличиною, ЩО визначає бензохінонімінів, є значення бар'єру обертання навколо зв'язку N-S. Як показують проведені розрахунки, величина цього бар'єру залежить від природи замісників в бензольному кільці і зменшується з ростом їх електроноакцепторних властивостей. Саме така поведінка величини бар'єру ізомеризації і спостерігається в експерименті (див.табл. 6.5). У зв'язку з цим можна сказати, що зазначена вище зміна характеру залежності величини бар'єру ізомеризації від властивостей замісників в бензольному кільці в 3,5-дихлорзаміщених N-арилтіобензохінонімінах відображає домінуючий внесок процесу обертання навколо зв'язку N-S в механізм ізомеризації цих сполук.

Таким чином, можна стверджувати, що процес топомеризації N-арилтіо-1,4бензохінонімінів слід розглядати як поєднання двох динамічних процесів – обертання навколо зв'язку N–S і ізомеризації через перехідний стан **B** з лінійним розташуванням триади C=N–S (рисунок 6.8). При цьому величина, що вимірються, вільної енергії активації процесу ізомеризації в залежності від природи замісників в 3,5-положеннях хіноїдного кільця може характеризувати як процес інверсії атому Нітрогену, так і процес обертання навколо зв'язку N–S.

Теоретичні обчислення пророкують нижчу енергію активації $\Delta E_{\rm UK}$ інверсії для 3,5-дизаміщених тіобензохінонімінів **6.84, 6.85** (див. рисунок 6.9).



Рис.6.8. Оптимізована структура основних і перехідних станів і відповідні їм енергії (а.о.) в молекулі N-фенілтіо-1,4-бензохіноніміну



Рис.6.9. Графічне представлення динамічних процесів для різних станів N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів **6.76d** (а) і **6.84d** (б)

6.3.2. Спектри ПМР і ЯМР ¹³С N-арилсульфоніл-*пара*-бензохінонмоно- і діімінів з активованим стерично напруженим зв'язком C=N

Порівняння величин енергії активації процесу інверсії при атомі Нітрогену Nзаміщених *пара*-бензохінонмоно- і діімінів (ΔG^{\neq}) зі структурними параметрами бензохінонімінів вказує на антибатность зміни величин ΔG^{\neq} та валентного кута C=N–X. У розчинах N-арилсульфоніл-*пара*-бензохінонмоно- і дііміни (кут C=N–S 122.6–126.3 град) існують у вигляді рівноважної суміші Z- і *E*-ізомерів (ΔG^{\neq} 65–80 кДж/моль).

При наявності одного замісника в *орто*-положенні до іміногрупи, молекули N-арилсульфоніл-*пара*-бензохінонмоно- і діімінів існують в розчинах, згідно з даними ЯМР ¹Н спектроскопії, у вигляді *E*-ізомеру [349].

Отримано спектри ЯМР ¹³С 2,3,5,6-тетрахлорпохідних N-арилсульфоніл-*пара*хінонмоно(**6.86а–в**)- і ді(**6.87а–в**)імінів.



 $R = H (a), Me (\mathbf{0}), Cl (\mathbf{B})$

Аналіз спектрів показав, що введення однакових об'ємних замісників в обидва *орто*-положення до іміногрупи призводить до зниження величини енергії активації процесу інверсії атому Нітрогену [ядра атомів Карбону в *орто*-положенні до іміногрупи і в *орто*-положенні до карбонільної групи стають магнітноеквівалентними (таблиця 6.8)]. Це зниження настільки значне, що процес залишається швидким в шкалі часу ЯМР ¹³С аж до температури 210 К. У зв'язку з виявленою нами антибатністю зміни величин ΔG^{\neq} та валентного кута C=N–X вищевказане явище пояснюється збільшенням валентного кута C=N–X. Зв'язок C=N стає стерично напруженим, що істотно позначається на реакційній здатності Nарилсульфоніл-*пара*-бензохінонімінів (див. розділи 6.4–6.8), він стає активованим стерично напруженим зв'язком (ACH3).

З метою вивчення спектрів ЯМР ¹³С та спектрів ЯМР ¹Н N-арилсульфоніл*пара*-бензохінонімінів з АСНЗ С=N нами отримані N-арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4бензохіноніміни **6.89а–з**; для порівняння синтезовані також N-арилсульфоніл-2,6диметил-1,4-бензохіноніміни **6.91а–з** (таблиця А.15). Хіноніміни **6.89а–з, 6.91а–з**

Таблиця 6.8

Спектри ЯМР ¹³С N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноімінів **6.86а–в** (CDC1₃) і N,N'-діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондіімінів **6.87а–в** (ДМСО-d₆), $\delta_{\rm C}$, м.ч.

Сполука	C^{l}	$C^{2,6}$	$C^{3,5}$	C^4	$C^{l'}$	C^{2} '	$C^{3'}$	C^{4} '	R(Me)
6.86a	169.16	139.88	139.84	150.11	141.78	126.87	129.10	133.38	_
6.865	169.21	139.91	139.69	149.83	138.88	126.93	129.69	144.37	21.68
6.86в	169.06	140.05	139.69	150.42	140.27	128.34	129.42	139.93	_
6.87a	151.13	138.49	138.49	151.13	141.96	127.18	129.23	133.31	_
6.876	150.91	138.80	138.80	150.91	143.77	131.05 д	135.00 д	144.85	26.57
6.87в	151.05	138.79	138.79	151.05	143.24	133.00 д	134.91 д	146.48	_

отримані з відповідних 4-(арилсульфоніламіно)фенолів **6.88а–з, 6.90а–з** окисненням тетраацетатом свинцю в етановій кислоті. Останні синтезовані ацилюванням відповідними арилсульфохлоридами 4-аміно-3,5(2,6)-диметилфенолів у водному середовищі в присутності еквімолярної кількості гідрокарбонату натрію (схема 6.15).



Для хінонімінів **6.89а–**з в спектрах ЯМР ¹Н (таблиця В.14) обидва протони хіноїдного ядра H² і H⁶ проявляються у вигляді одного синглету, протони обох груп CH₃ в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра також проявляються у вигляді одного синглетного сигналу, що свідчить про їх магнітну еквівалентність і пояснюється великою швидкістю інверсії навколо зв'язку C=N в шкалі часу ЯМР ¹Н, викликаною наявністю ACH3 C=N. При зниженні температури до 173 К відбувається лише розширення сигналів протонів хіноїдного ядра і протонів груп CH₃, але розщеплення сигналів не спостерігається, що свідчить про дуже низькі значення бар'єрів ізомеризації. У модельних сполуках – N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінах **6.91а–**3 (таблиця В.14) – відсутня ACH3 C=N, тому вони поводяться як і незаміщені в ядрі бензохіноніміни – для них характерна вироджена Z,E-ізомеризація, а, отже, в спектрах ЯМР ¹Н спостерігається нееквівалентність

хіноїдних протонів H³ і H⁵ і протонів груп CH₃. Протони груп CH₃ в спектрі ЯМР ¹Н проявляються у вигляді двох дублетів з константою спін-спінової взаємодії J_{CH}, Me 1.2–1.5 Гц; два протони хіноїдного ядра також проявляються в спектрах у вигляді двох дублетів (J_{CH}, Me 1.2–1.5 Гц) в більш сильному (δ 6.72–6.90 м.ч.) і в більш слабкому (δ 7.80–7.97 м.ч.) полях, що відповідає *Z*- і *E*-ізомерам.

В спектрах ЯМР ¹³С N-арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів **6.89а–в,д,е** (таблиця Г.7) атоми Карбону C², C⁶ і C³ і C⁵ проявляються у вигляді одного сигналу в областях δ_C 132.7–134.2 і 146.6–147.9 м.ч. відповідно, що свідчить про їх магнітні еквівалентності (висока швидкість ізомеризації і низькі значення бар'єрів цього процесу). Атоми Карбону метильних груп в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра також є магнітно еквівалентними і проявляються у вигляді одного сигналу в області δ_C 20.3–20.7 м.ч. Атоми Карбону груп С=О і C=N проявляються при δ_C 185.9–186.4 і 164.4–166.4 м.ч., відповідно.

Більш складними є спектри ЯМР ¹³С N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4бензохінонімінів **6.91а–в,д,е** (таблиця Г.7). Спостерігається значна нееквівалентність атомів Карбону С³ і С⁵, які дають два сигнали в областях $\delta_{\rm C}$ 126.7–127.0 і 135.9–136.6 м.ч. [$\Delta\delta_{\rm C}$ (C³,C⁵) 8.84–9.83 м.ч.], а також незначна нееквивалентність атомів Карбону С² і С⁶ [два сигнала в області $\delta_{\rm C}$ 144.8–145.9 м.ч., $\Delta\delta_{\rm C}$ (C²,C⁶) 0.04–0.33 м.ч.] і атомів Карбону метильних груп [$\Delta\delta_{\rm C}$ (MeC³,MeC⁵) 0.79–0.84 м.ч.], що добре узгоджується з будовою хінонімінів **6.91а–в,д,е**, які в розчинах існують у вигляді рівноважної суміші *Z*- і *E*-ізомерів. Атоми Карбону груп С=О і С=N проявляються при $\delta_{\rm C}$ 186.3–186.6 і 164.2–165.0 м.ч., відповідно.

Представляють інтерес 3,5-дихлорзаміщені в ядрі N-арилсульфоніл-1,4бензохінонмоноіміни, які, як і 2,3,5,6-тетрахлорзаміщені хіноніміни **6.86**, повинні володіти ACH3 C=N. До того ж для модельних 2,6-дихлорзаміщених в ядрі Nарилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів вивчені спектри ЯМР ¹Н і ЯМР ¹³С [349]. Наприклад, спектри ЯМР ¹³С останніх схожі на спектри N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів **6.91** – в спектрі ЯМР ¹³С N-тозил-2,6-дихлор-1,4бензохіноніміну проявляються два сигнали атомів Карбону C⁵ і C³ (δ_{C} 127.55 і 137.68 м.ч.), два сигнали атомів Карбону C² і C⁶ (δ_{C} 141.08 і 142.53 м.ч.) [349]. Таким чином, спостерігається значна нееквівалентність атомів Карбону C³ і C⁵ [$\Delta\delta_{C}$ (C³,C⁵) 10.13 м.ч.] і незначна нееквівалентність атомів Карбону C² і C⁶ [$\Delta\delta_{C}$ (C²,C⁶) 1.41 м.ч.] (порівн. зі спектрами сполук **6.91**). Нами синтезовано N-тозил-3,5-дихлор-1,4-бензохінонімін **6.93** за схемою 6.16, аналогічною для синтезу сполуки **6.89** і **6.91**, однак він є настільки нестійким, що при розчиненні в будь-якому розчиннику відновлюється протягом декількох хвилин до вихідного 4 тозиламідо-3,5-дихлорфенолу **6.92**, очевидно, через високе значення його окисно-відновного потенціалу



У кристалічному стані час існування хіноніміну **6.93** становить кілька годин, тому вдалося зняти його ІЧ спектр. Отримати спектри ЯМР ¹Н і ЯМР ¹³С не вдається.

Прогнозування стерично напруженого зв'язку C=N за допомогою прецизійних об'ємних атомно-молекулярних моделей «Tartu Models» [383] показало відсутність такого для N-арилсульфоніл-5-метокси-3-хлор-1,4-бензохінонімінів в зв'язку з вільним обертанням груп ОМе навколо зв'язку O–C⁵. При цьому передбачається, що вищевказані хіноніміни в розчині існують у вигляді одного *E*-ізомеру відносно атому Хлору. Спектр ЯМР ¹Н синтезованого 5-метокси-N-фенілсульфоніл-3-хлор-1,4-бензохіноніміну **6.95** за схемою 6.17 (таблиця B.14) повністю підтверджує передбачувану структуру: протон H² проявляється в сильному полі (δ 5.92 м.ч.), протон H⁵ – в більш слабкому полі (δ 6.86 м.ч.), причому обидва у вигляді дублетів (J_м 1.8 Гц).



Таким чином, для N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоно- і діімінів і N-арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів характерна велика швидкість інверсії навколо зв'язку C=N, що викликано збільшенням валентного кута C=N–S, тобто наявністю ACH3 C=N. Для N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів, що не мають ACH3 C=N, властива вироджена Z,E-ізомеризація. 5-Метокси-N-фенілсульфоніл-3-хлор-1,4-бензохінонімін без стерично напруженою зв'язку C=N через вільне обертання метоксигрупи в розчинах існує у вигляді E-ізомеру відносно атому Хлору.

6.3.3. Дослідження процесів топомеризації N-ароїл-*пара*-бензохінонмоноімінів методом динамічного ЯМР

Хімічні і фізико-хімічні властивості пара-бензохінонмоноімінів істотно залежать від властивостей замісників біля атому Нітрогену. Зокрема, це відноситься і до процесів Z, E-ізомеризації. Аналіз літературних даних [302, 408, 314, 417] показує визначальну роль природи замісників біля атому Нітрогену на величини бар'єрів ізомеризації N-заміщених *пара*-бензохінонімінів. Згідно з літературними даними [302, 314, 408, 417], основним механізмом ізомеризації бензохінонмоноімінів, що містять біля атому Нітрогену арильний, арилсульфонільний або арилсульфенільний фрагменти, є інверсійний. Інверсійний механізм ізомеризації є характерним і для бензохінонмонооксимів, бар'єр ізомеризації яких перевищує 100 кДж/моль, внаслідок чого вони мало придатні для вивчення методом динамічного ЯМР. Дослідження процесів ізомеризації інших типів бензохінонмоноімінів нам невідомі. Наявні в літературі дані по бар'єрам ізомеризації N.N'-дизаміщених *пара*бензохінондіімінів [218, 409] свідчать про можливість реалізації, при цьому, обертального механізму; так само, як і в разі моноімінів, величина бар'єру ізомеризації істотно залежить від властивостей замісників при атомах Нітрогену. Так, згідно з [218], заміна біля атому Нітрогену арилсульфонільного фрагменту ароїльним знижує величину бар'єру з 70 до 46 кДж/моль. Автори даної роботи встановили ізомеризації досліджених сполук, обмежившись механізм константацією можливості як обертання навколо зв'язку C=N, так і інверсії атому Нітрогену. Можна припустити, що таке зниження величини бар'єру відображає зміну механізму ізомеризації з інверсійного на обертальний і викликано супряженням π-електронних систем ароїльного і хіноїдного фрагментів. Уявлялося цікавим провести більш повні дослідження процесів Z, E-ізомеризації пара-бензохінонмоноімінів, що містять біля атому Нітрогену замісники, що здатні до супряження з π-системою хіноїдного фрагменту, а саме – ароїльний фрагмент. З цією метою методом ЯМР ¹Н і ¹³С були вивчені N-ароїл-*пара*-бензохінонмоноіміни 6.96а-е.



Ar = $4 - NO_2C_6H_4(\mathbf{a})$, $4 - ClC_6H_4(\mathbf{b})$, Ph (B), $4 - MeC_6H_4(\mathbf{r})$, $4 - MeOC_6H_4(\mathbf{a})$, $3, 4, 5 - (MeO)_3C_6H_2(\mathbf{e})$

В спектрах ПМР даних сполук при кімнатній температурі сигнали хіноїдних протонів, також як і *трет*-бутильних груп, проявляються у вигляді досить вузьких (ω 1–2 Гц) синглетів з хімічними зсувами відповідно 6.76–6.80 і 1.26–1.28 м.ч. Зниження температури реєстрації спектрів призводить спочатку до розширення цих ліній, а потім до їх подвоєння, що свідчить про перебіг в розчинах досліджуваних сполук динамічного процесу, що відносяться до процесу топомерізації відносно зв'язку С=N. Визначені по температурі коалесценції (T_{κ}) сигналів хіноїдних протонів і протонів *трет*-бутильних груп величини вільної енергії активації $\Delta G_{\kappa}^{\#}$ даного процесу для сполук **6.96а–е** представлені в таблиці 6.9. Там же для порівняння наведені величини активаційних бар'єрів цієї ізомеризації і для деяких інших N-заміщених *пара*-бензохінонмоноімінів **6.97–6.99**.

Таблиця 6.9

Величини вільних енергій активації процесу Z Е-ізомеризації N-заміщених пара-бензохінонмоноімінів **6.96–6.99**



Сполука	X	Ar	Розчинник	$T_{\kappa} (H_{x}) T_{\kappa} (t-Bu), K$	$\Delta {G_{\kappa}}^{\#}(H_{x}),$ $\Delta {G_{\kappa}}^{\#}(t-Bu),$ кДж/моль
6.96a	C(0)	C ₆ H ₄ NO ₂ -n	CD ₂ Cl ₂	206	40.7
				196	40.2
6.965	C(O)	C ₆ H ₄ Cl-n	CD ₂ Cl ₂	218	43.2
				206.5	43.0
6.965	C(O)	C ₆ H ₄ Cl-n	(CD ₃) ₂ CO	217	44.8
				223	44.6
6.96в	C(O)	Ph	CD_2Cl_2	218.5	43.3
				206	42.7
6.96в	C(O)	Ph	CD ₃ OD	216	42.5
				207.5	42.2
6.96г	C(O)	C ₆ H ₄ Me-n	CD ₃ OD	217	42.9
				206.5	42.6
6.96г	C(O)	C ₆ H ₄ Me-n	CD ₂ Cl ₂	225	44.7
				213	44.2
6.96д	C(0)	C ₆ H ₄ OMe-n	CD ₂ Cl ₂	234	46.4
				222	46.1

6.96д	C(O)	C ₆ H ₄ OMe-n	$(CD_3)_2CO$	242	48.0
				231.5	48.4
6.96д	C(O)	C ₆ H ₄ OMe-n	CD ₃ OD	226	44.7
				215	44.5
6.96e	C(O)	$3,4,5-(MeO)_3C_6H_4$	CD_2Cl_2	227.5	45.4
				215	45.0
6.97a	-	C ₆ H ₄ OMe-n	Трихлорбензол	425	95.4 ^a
6.97б	_	C ₆ H ₄ NO ₂ -n	Трихлорбензол	341	75.5 ^a
6.98	SO ₂	C ₆ H ₄ OMe-n	C_2Cl_4	350	79.4 ⁶
6.98б	SO ₂	C ₆ H ₄ NO ₂ -n	C_2Cl_4	329	74.7 ⁶
6.89a	S	$2,4-(NO_2)_2C_6H_3$	Толуол-D ₈	_	80.1 ^в
6.89a	S	$2-NO_2-4-EtOC_6H_3$	Толуол-D ₈	—	74.9 ^в

Примітки: ^а Дані роботы [408]. ⁶ Дані роботи [314]. ^в Величина $\Delta G^{\#}_{_{298K}}$ (дані роботи [417]).

Значення $\Delta G_{\kappa}^{\#}$, що отримані, виявилися істотно нижчими ніж величини ізомеризації, знайдених раніше для інших бар'єрів N-заміщених napaбензохінонмоноімінів 6.97-6.89 (таблиця 6.9), що є аналогічно ефектам, які спостерігаються в діімінах [218]. Відзначимо, що малі значення величин $\Delta G_{\kappa}^{\#}$, пов'язаних з ентальпією активації ($\Delta H^{\#}$) і ентропією активації ($\Delta S^{\#}$) відомим співвідношенням $\Delta G_{\kappa}^{\#} = \Delta H^{\#} - T \Delta S^{\#}$, не можуть бути пояснені високим значенням $\Delta S^{\#}$, так як величини бар'єрів, що отримані по температурі коалесценції сигналів хіноїдних протонів і протонів трет-бутильних груп, різняться в незначній мірі. Можна припустити, що таке значне зниження величини бар'єру ізомеризації сполук 6.96а-е пов'язано з можливою зміною механізму ізомеризації з інверсійного на обертальний. На користь такого припущення говорить і зменшення величин бар'єрів ізомеризації для сполук 6.96в-д при переході до розчинника CD₃OD, оскільки бар'єр інверсії атому Нітрогену зазвичай зростає при утворенні молекулами розчинника водневих зв'язків з неподіленою електронною парою атому Нітрогену [424]. У той же час, як випливає з даних таблиці 6.9, збільшення електроноакцепторних властивостей замісників в бензольному кільці приводить до зменшення величини бар'єру ізомеризації, що аналогічно ефектам, отриманим для N-арил(6.97a,б)- і Nарилсульфоніл(6.98а,б)-бензохінонімінів, топомеризуючих за механізмом інверсії [408, 314, 417]. Як ми вже відзначали, обертальний механізм ізомеризації сполук 6.96а-е може реалізовуватися лише в разі значного зменшення кратності зв'язку

C=N, викликаного супряженням хінонімінного циклу з ароїльним фрагментом. Така взаємодія мала б привести до змін в розподілі електронної густини, в першу чергу, в хіноїдній частині молекули, і проявитися в спектральних властивостях цих сполук. З метою виявлення подібних змін досліджені сполуки **6.96а–е**, **6.97в,г, 6.98а–е** методом спектроскопії ЯМР ¹³С.

Порівняння представлених в таблицях Г.8 і Г.9 величин хімічних зсувів атомів Карбону хінонімінного фрагменту в сполуках **2.96а–е** з аналогічними величинами для інших типів *пара*-бензохінонмоноімінів свідчить про відсутність значних змін у розподілі π -електронної густини на хіноїдній частині молекули під впливом ароїльного фрагменту. Дійсно, з цих даних видно, що величини хімічних зсувів атому Карбону імінного зв'язку і атомів Карбону в положеннях 3,5 в N-ароїлбензохіноніміні **6.97в** (таблиця Г.9) і в сполукі **6.96в** (таблиця Г.8) відрізняються менше ніж на 1 м.ч. Природа алкільних замісників в положеннях 2, 6 хінонімінного фрагменту, як видно з даних таблиці Г.9, мало впливає на величини хімічних зсувів атомів Карбону С³–С⁵.

Відзначимо також, що характер і діапазон змін величин хімічних зсувів атомів Карбону в хіноїдній частині N-ароїлпохідних при варіюванні замісників R в бензольному кільці ϵ ідентичним спостережуваному в інших типах бензохінонмоноімінів [425]. Так, зміна величини хімічного зсуву атому Карбону C⁴ в сполуках **6.96а–е** при варіюванні властивостей замісників в бензольному кільці може бути описано наступним рівнянням:

 $\delta(C^4) = 158.24 (0.05) + 1.49 (0.12) \sigma_n(R); n 5, r 0.990,$

в той час як для незаміщених [425] і 2,6-ди-*трет*-бутилзаміщених N-арилсульфонілбензохінонмоноімінів **6.98** відповідні рівняння мають вигляд:

 $\delta(C^4) = 163.76 (0.08) + 1.64 (0.19) \sigma_n(R); n 6, r 0.981;$

 $\delta(C^4) = 165.91 (0.11) + 1.60 (0.03) \sigma_n(R); n 11, r 0.982.$

Подібність встановлених залежностей свідчить про однаковий характер електронних впливів замісників R на хінонімінний цикл в цих двох класах бензохінонмоноімінів, що можливо лише в разі відсутності супряження між π -електронними системами ароїльного і хіноїдного фрагментів.

Відсутність значної взаємодії *π*-електронних систем ароїльного і хінонімінного фрагментів в сполуках **6.96а–е** підтверджується і даними електронної спектроскопії. Згідно з літературними даними [128], в електронних спектрах N-ароїльних похідних *пара*-бензохінонмоноімінів не спостерігаються довгохвильові інтенсивні переходи, що

характерно для сполук, в яких замісники біля атому Нітрогену можуть супряжуватися з хінонімінним фрагментом [243, 426].

Таким чином, спектральні дані, вказуючи на близькість електронної будови хінонімінного фрагменту в N-ароїл-, N-арил- і N-арилсульфонілпохідних парабензохінонмоноімінів, єдиного свідчать на користь для розглянутих бензохінонімінів механізму ізомеризації, а саме, інверсійного. Відзначимо, що цей висновок підтверджується і результатами досліджень процесів ізомеризації в азиридинах, для яких виключений обертальний механізм. Так, згідно з даними роботи [427], заміна біля атому Нітрогену арилсульфонільного фрагменту ацильним призводить до зменшення величини бар'єру ізомеризації. Значне зменшення величини бар'єру топомерізації в сполуках 6.96а-е, як показали проведені спектроскопічні дослідження, не може бути пов'язано з ефектами супряження двох π-електронних систем: хінонімінної і ароїльної. Цей висновок підтверджується і проведеними методом MNDO (PM3) квантово-хімічними розрахунками електронної структури і ізомеризаційних бар'єрів N-заміщених пара-бензохінонмоноімінів [замісники при атомі Нітрогену – Ph, SO₂Ph, C(O)Ph]. Наскільки нам відомо, в літературі на момент дослідження були відсутні відомості про просторову будову Nароїлпохідних пара-бензохінонмоноімінів, тому при проведенні розрахунків проводилася оптимізація геометрії всіх розглянутих молекул. Отримані в результаті N-ароїлпохідних *пара*-бензохінонмоноімінів дані розрахунків показали. шо енергетично більш вигідною є неплоска конформація, в якій ароїльний фрагмент є перпендикулярним площині хінонімінного кільця. Така вигідність зберігається і в перехідному (для механізму інверсії) стані. Порівняння величин бар'єрів ізомеризації, які оцінювалися як різниця енергій основного і перехідного станів, що розраховуються як для процесу інверсії, так і для процесу обертання, показало, що для всіх N-заміщених *пара*-бензохінонмоноімінів переважним механізмом є інверсійний. У той же час слід зазначити, що проведені розрахунки не відтворили спостережувану в експерименті тенденцію зміни величин бар'єрів ізомеризації. Так, згідно з отриманими теоретичним даними, величина бар'єру інверсії в розрахованих бензохінонімінах в залежності від природи замісників при атомі Нітрогену зменшується в ряду: $Ph > C(O) Ph > SO_2Ph$, в той час, як в експерименті спостерігається дещо інша тенденція: $Ph > SO_2Ph > C$ (O) Ph.

Для якісного пояснення даного ефекту можна залучити підхід, згідно з яким в першому наближенні величина бар'єру інверсії визначається різницею енергій неподіленої електронної пари атому Нітрогену в основному і перехідному станах. Проведені нами розрахунки модельних сполук показали, що при ортогональному розташуванні π -зв'язків C=N і C=O взаємодія між π *C=O-орбіталлю і nN-орбіталлю неподіленої електронної пари атому Нітрогену призводить до зниження енергії останньої. Причому зазначене зниження є більш значним в перехідному стані (валентний кут C=N-C 180 град). Саме цим фактом і визначається спостережуване в експерименті зниження величин бар'єрів ізомеризації сполук **6.96а–е** в порівнянні з іншими N-заміщеними *пара*-бензохінонмоноімінами.

N-Ароїлбензохіноніміни 6.96а-е синтезовані вперше за схемою 6.18:



$$Ar = 4-NO_{2}C_{6}H_{4}(a), 4-ClC_{6}H_{4}(b), Ph(B), 4-MeC_{6}H_{4}(\Gamma), 4-MeOC_{6}H_{4}(\Pi), 3, 4, 5-(MeO)_{3}C_{6}H_{2}(e)$$

Вихідний 2,6-ди-*трет*-бутил-4-амінофенол **6.100** отримано відновленням 2,6ди-*трет*-бутил-4-нітрозофенолу.

Оцінку величин бар'єрів $\Delta G_{\kappa}^{\#}$ при температурі коалесценції T_{κ} здійснювали за формулою [428]:

$$\Delta G_{\kappa}^{\#}$$
 19.14 T_{κ} [9.97 + lg(T_{κ}/ω)], кДж/моль.

Таким чином, методом ЯМР ¹Н і ¹³С спектроскопії досліджені N-ароїл-*пара*бензохінонмоноіміни. Визначено бар'єри виродженої *Z,E*-ізомеризації цих сполук. Значне зниження величин бар'єрів в порівнянні з іншими N-заміщеними бензохінонімінами пов'язане з наявністю взаємодії між орбітально неподіленою парою атому Нітрогену і π^* -орбіталлю зв'язку С=О. На підставі аналізу величин хімічних зсувів в спектрах ЯМР ¹³С та проведених квантово-хімічних розрахунків зроблено висновок про відсутність супряження між π -електронними системами *пара*бензохінонмоноімінного і ароїльного фрагментів і про некопланарну будову досліджених сполук.

6.3.4. Рентгеноструктурний аналіз і спектри ЯМР ¹Н, ЯМР ¹³С N-[Nарилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4-бензохінонімінів – похідних Nароїл(ацетил)-1,4-бензохінонімінів

Дослідження спектрів ЯМР ¹Н і ¹³С N-ароїл-1,4-бензохінонімінів, що наведене в підрозділі 6.3.3, показало значне зниження величин бар'єрів *Z,E*-ізомеризації цих

сполук ($\Delta G_{\kappa}^{\neq} 44-46$ кДж/моль) в порівнянні з іншими N-заміщеними *пара*бензохінонімінами (наприклад: для N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів – ΔG_{κ}^{\neq} 65–80 кДж/моль [314], N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів – ΔG_{κ}^{\neq} 75–80 кДж/моль [417], N-арил-1,4-бензохінонімінів – ΔG_{κ}^{\neq} 75–95 кДж/моль [408]) і відсутність супряження між π -електронними системами хіноїдного і ароїльного фрагментів. Для пояснення отриманих даних нами було висловлено припущення про некопланарність будови цих сполук, при якому π -електронні системи хіноїдного і ароїльного фрагментів є перпендикулярними. Саме в цьому випадку, згідно з проведеними квантово-хімічними розрахунками, взаємодія між орбіталлю неподіленої електронної пари атому Нітрогену і π *-орбіталлю зв'язку С=О може привести до значного зниження величини бар'єрів.

Для підтвердження даного припущення виконано рентгеноструктурний аналіз 2,6-ди-*трет*-бутил-N-4-хлорбензоїл-1,4-бензохіноніміну **6.96б**.



Таке дослідження представляло і самостійний інтерес, тому що порівняння величин бар'єрів *Z*,*E*-ізомеризації із структурними параметрами різних N-заміщених *пара*-бензохінонімінів виявило антибатность зміни величин ΔG_k^{\neq} та валентного кута C=N–X. Таким чином, збільшення валентного кута C=N–X в кристалічному стані корелює зі зміною швидкості *Z*,*E*-ізомеризації в розчинах. Можна було припустити, що для N-ароїл-1,4-бензохінонімінів валентний кут C=N–C в кристалічному стані є значно більшим за 120 град і тоді ці сполуки, підкорюючись зазначеній тенденції, можуть мати низьку енергію активації процесу *Z*,*E*-ізомеризації.

Проведене дослідження показало, що валентний кут C=N-C (O) становить в хіноніміні **6.966** 124.6 град, що є величиною, близькою до величини кутів C=N-C Nарилпохідних *пара*-хінонімінів [301, 384]. Таким чином, значне зниження величини бар'єрів топомеризації N-ароїл-2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохінонімінів не корелює з величинами кута C=N-C. Довжина зв'язку C=N (1.29 Å) є близькою до величин, визначених для інших N-заміщених бензохінонімінів [297, 301, 384], що дозволяє відкинути можливість зміни механізму ізомеризації з інверсійного на обертальний при переході до N-ароїлпохідних бензохінонімінів.

Конфігурація молекули хіноніміну **6.96б** (рисунок 6.10) повністю підтверджує запропоноване в розділі 6.3.3 пояснення зниження бар'єрів *Z*,*E*-ізомеризаціі. Дійсно, площини *пара*-хлорбензольного ядра і хіноїдного ядра є практично ортогональними – кут між площинами зазначених фрагментів становить 86.1 град, а отже, є відсутнім супряження між π -електронними системами ароїльного і хіноїдного фрагментів. Група C=O ароїльного залишку розташована перпендикулярно площині хіноїдного ядра, при цьому π^* -орбіталь зв'язку C=O є паралельною орбіталі неподіленої пари Нітрогену (nN), що сприяє їх взаємодії (n_N– $\pi^*_{C=O}$) і зниженню енергії останньої, а значить і енергії перехідного лінійного стану.



Рис.6.10. Конфигурація молекули N-4-хлорбензоїл-2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохіноніміну **6.96б** за даними РСА

Таким чином, проведене рентгеноструктурне дослідження сполуки **6.966** повністю підтверджує раніше висловлені припущення про причини зниження величин бар'єрів *Z*,*E*-ізомеризації в N-ароїльних похідних бензохінонімінах.

Автором роботи [429] N,N'-біс(триметилсиліл)-1,4-бензохінондііміну **6.102** була приписана лінійна структура з *sp*-гібридним атомом Нітрогену,

$$(CH_3)_3Si \xrightarrow{\cdots} N \xrightarrow{\cdots} N \xrightarrow{\cdots} Si(CH_3)_3$$

6.102

яка реалізується за рахунок взаємодії $n_N \rightarrow d_{Si}$, тобто за рахунок взаємодії електронів вільної пари Нітрогену з *d*-орбіталлю кремнію, на підставі спектральних даних, в тому числі на підставі даних ЯМР ¹Н (магнітна еквівалентність всіх чотирьох протонів хіноїдного ядра). Вважаємо, що в даному випадку має місце дуже швидка в шкалі часу ЯМР *Z*,*E*-ізомеризація відносно зв'язку C=N, можна говорити також про значний внесок лінійної структури, в якій атом Нітрогену *sp*-гібридизується.

N-[N-Арилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4-бензохіноніміни **6.104** є похідними N-ароїл(ацетил)-1,4-бензохінонімінів, в яких Оксиген групи ArCO (CH₃CO) заміщено на N-арилсульфоніліміногрупу (ArSO₂N=). Хіноніміни **6.104** синтезовані за схемою 6.19. Можна було припустити, що їх будова, а отже, і спектри ЯМР ¹Н і ЯМР ¹³С повинні бути подібними.



X = H (а,в-д), CH₃ (б,е,к,м), Cl (л), Br (ж-и); R= C₆H₅ (а-д, ж-и), 4-ClC₆H₄ (е), CH₃ (к-м); R¹ = H (а,б,г,е,ж,и,л), CH₃ (в,з,к), Cl (д,м), R² = H (а-в,д-з,к,м), CH₃ (г,и,л)

Дійсно, в спектрах ЯМР ¹Н хінонімінів **6.104** сигнали протонів H², H⁶ i H³, H⁵ проявляються у вигляді двох дублетів, таким чином протони H², H⁶ i H³, H⁵ є магнітно еквивалентними (таблиця B.15). В спектрах ЯМР ¹³С хінонімінів **6.104а,6,е–и** атоми Карбону C², C⁶ i C³, C⁵ проявляються у вигляді двох синглетних сигналів, тобто атоми Карбону C², C⁶ i C³, C⁵ є магнітно еквівалентними (таблиця Г.10). Отже, в N-[N-арилсульфоніларил(алкіл)імідоїл]-1,4-бензохінонімінах **6.104** в розчинах *Z,E*-ізомеризація відносно зв'язку C=N хінонімінного фрагменту відбувається дуже швидко в шкалі часу ЯМР, і ми маємо значний внесок структури, в якій атом Нітрогену хінонімінного ядра *sp*-гібридизується.

Рентгеноструктурний аналіз 2,6-диметил-N-(N-фенілсульфонілбензімідоїл)-1,4-бензохіноніміну **6.104в** показав, що валентний кут C=N–C хінонімінного фрагменту становить 124.1 град (порівняти з даними РСА сполуки **6.966**).

Конфігурація молекули хіноніміну **6.104в** (рисунок 6.11) також, як і в разі хіноніміну **6.96б**, свідчить про відсутність супряження π -електронних систем арильного і хіноїдного фрагментів, тому що вони розташовані ортогонально (кут між площинами зазначених фрагментів становить 86.4 град). Хіноїдний фрагмент і арильний фрагмент групи ArSO₂ є копланарними, тобто знаходяться в двох паралельних площинах (кут між площинами складає 3.6 град).

Група $C^7 = N^2$ N-фенілсульфонілбензімідоїльного фрагменту розташована перпендикулярно площині хіноїдного ядра, при цьому π^* -орбіталь зв'язку $C^7 = N^2 \epsilon$ паралельною орбіталі неподіленої пари Нітрогену (nN) хінонімінного фрагменту, що сприяє їх взаємодії і зниженню енергії останньої. Найбільше зниження енергії, аналогічно сполуці **6.966**, можна очікувати в перехідному стані, а отже, і значне зниження величин бар'єрів відносно зв'язку C=N хінонімінного фрагменту.



Рис.6.11. Абсолютна конфігурація молекули 2,6-диметил-N-(N-фенілсульфонілбензімідоїл)-1,4-бензохіноніміну **6.104в** за даними РСА

Для N-[N-арилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4-бензохінонімінів **6.104**, які мають другу групу C=N N-арилсульфоніларил(метил)імідоїльного залишку, можна було очікувати також процес *Z*,*E*-ізомеризації відносно атому Нітрогену цієї групи C=N. Проведені температурні дослідження показали, що в спектрах ЯМР ¹H N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **6.104а–и** динамічного процесу *Z*,*E*-ізомеризації не спостерігається. Ці сполуки в розчинах існують у вигляді одного більш вигідного *E*-ізомеру (*транс*-розташування групи ArSO₂ відносно арильної групи).



У кристалічному стані за даними РСА хінонімін **6.104**в також існує у вигляді одного *E*-ізомеру.

Для N-(N-арилсульфонілметилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **6.104к-м** в розчинах спостерігається динамічний процес *Z*,*E*-ізомеризації.



В спектрах ЯМР ¹Н сполук **6.104к**–м виявляється по два розширених синглетних сигнали протонів хіноїдного ядра і групи CH₃ (CH₃–C=N), що відповідає двом ізомерам і наявності динамічного процесу *Z*,*E*-ізомеризації. У всіх випадках мажорним ізомером є *E*-ізомер (див. табл.В.15). Для сполуки **6.104к** в розчині CDCl₃ або ДМСО-d₆ при підвищенні температури до 45°C відбувається злиття сигналів протонів групи CH₃ і протонів H³, H⁵ хіноїдного ядра [температура коалесценції (T_к) 318 K]. При подальшому підвищенні температури до 80°C (розчин в ДМСО-d₆) розширені сигнали звужуються, що підтверджує спостережуваний динамічний процес, який віднесено до *Z*,*E*-ізомеризації.

В спектрах ЯМР ¹³С сполук **6.104к,**л спостерігаються роздільні сигнали атомів Карбону С³ і С⁵ хіноїдного ядра ($\Delta\delta_{C}$ 0.1–0.3 м.ч.), що свідчить про їх незначну магнітну нееквівалентность. Атом Карбону групи CH₃ (R–C=N) проявляється в спектрі у вигляді двох сигналів.

Для сполуки **6.104**л також спостерігається незначна магнітна нееквівалентність атомів Карбону С² і С⁶ хіноїдного ядра ($\Delta \delta_C 0.16$ м.ч.).

Для сполуки **6.104**к атом Карбону С⁴ хіноїдного ядра проявляється в спектрі ЯМР ¹³С у вигляді двох сигналів (див. табл. Г.10).

Таким чином, методом рентгеноструктурного аналізу встановлено будову N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)- і N-ароїл-1,4-бензохінонімінів. Вивчено їх спектри ЯМР ¹Н і ЯМР ¹³С. Показано, що для N-[N-арилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4бензохінонімінів *Z,E*-ізомеризація відносно зв'язку C=N хінонімінного фрагменту відбувається дуже швидко в шкалі часу ЯМР, а для N-(N-арилсульфонілметил(метилімідоїл)-1,4-бензохінонімінів в розчинах спостерігається динамічний процес *Z,E*-ізомеризації відносно зв'язку C=N N-арилсульфонілметилімідоїльного фрагменту.

6.4. Взаимодія зі спиртами

Реакція зі спиртами є найбільш показовою, демонструючи відмінність в поведінці N-заміщених *пара*-хінонімінів без і з АСНЗ С=N.

Відомо, що N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондіімін приєднує метанол і етанол за схемою 1,4-приєднання в присутності каталітичних кількостей ефірату трифтористого бору [63].

Реакції 1,2-приєднання за зв'язком С=N в N-заміщених *пара*-бензо-(нафто)хінонмоно- і діімінах спостерігаються вкрай рідко (див. літературний огляд). Одним з таких випадків є взаємодія N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміну [92] і N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохіноніміну [93] з метанолом, що приводить до продуктів хінолідної будови.

6.4.1. Реакція N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів з АСНЗ С=N зі спиртами

Реакція 2,3,5,6-тетрахлор-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.105**, 2,3,5,6-тетрахлор-N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів **6.106** і 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів **6.107** зі спиртами відбувається легко за схемою 1,2-приєднання з формуванням хінолідної структури. Характеристики продуктів представлені в таблиці А.17.



6.108–6.111, $Ar = C_6H_5(a-r)$, $4-CH_3C_6H_4(д-3)$; $R = CH_3(a, d)$, $C_2H_5(6, e)$ $C_3H_7(b, k)$, $C_4H_9(r, 3)$

В разі 2,3,5,6-тетрахлор-N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів **6.106** реакція відбувається одночасно за обома АСНЗ С=N з утворенням суміші двох

ізомерів – *цис*- і *транс*-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-діарилсульфоніламідо-1,4-діалкокси-2,5-циклогексадієнів **6.109**; крім того, з огляду на високі значення окисно-відновних потенціалів *пара*-бензохінондіімінів **6.106** в порівнянні з такими для *пара*бензо(нафто)хінонмоноімінів **6.105**, **6.107**, спостерігається паралельний процес – відновлення *пара*-бензохінондіімінів **6.106** до відповідних 2,3,5,6-тетрахлор-1,4діарилсульфоніламідобензолів **6.110**. З реакційної маси *пара*-бензохінондіімінів **6.106** зі спиртами виділені сполуки **6.110** і суміш ізомерів сполуки **6.109**.

Склад і будова сполук **6.108а,г–з** і **6.111а–з** доведені результатами елементного аналізу (таблиця А.17), ІЧ спектрів, спектрів ПМР (таблиця В.16) і ЯМР ¹³С (таблиця Г.11). В спектрах ЯМР ¹³С сполук **6.108, 6.111** є присутнім характерний пік sp^3 -гібридного атому Карбону С⁴ хінолідної структури з хімічним зсувом в області 85 м.ч.

Синтезовано N-тозил-3,5-дихлор-1,4-бензохінонімін **6.112** за схемою 6.20, однак він є настільки нестійким, що при розчиненні в будь-якому розчиннику відновлюється протягом декількох хвилин до вихідного 4-тозиламіно-3,5-дихлорфенолу **6.112**.



При розчиненні хіноніміну **6.112** в метанолі негайно відбувається його знебарвлення (схема 6.21). Безбарвний кристалічний осад являє собою суміш продукту відновлення **6.113** і продукту 1,2-приєднання **6.114**, що підтверджується вивченням ІЧ спектру суміші. Сполука **6.114** в індивідуальному вигляді не виділялася.

6.112
$$\xrightarrow{\text{MeOH}}$$
 6.113 + $\xrightarrow{\text{TsNH}}_{\text{MeO}}$ = 0 (6.21)

Прогнозування стерично напруженого зв'язку C=N за допомогою моделей «Tartu Models» показало відсутність такого для N-арилсульфоніл-5-метокси-3-хлор-1,4-бензохінонімінів. За даними спектрів ЯМР ¹Н вищевказані хіноніміни в розчині існують у вигляді *E*-ізомеру відносно атому Хлору.



Дійсно, хінонімін 6.115 не взаємодіє зі спиртами.

Підвищена активність зв'язку C=N в N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4бензохінонімінах, яка обумовлена збільшенням валентного кута C=N-S, могла бути також обумовлена збільшення заряду на атомі Карбону С⁴ при введенні в хіноїдне ядро чотирьох електроноакцепторних атомів Хлору. Можна було припустити, що при введенні в ядро чотирьох електронодонорних груп СН₃ в N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохінонімінах зміниться активність зв'язку C=N.

Про зміну електронної густини на атомі Карбону можна судити за даними спектроскопії ЯМР ¹³С: зсув сигналу (б_с) в сильне поле свідчить про зменшення електронної густини на атомі Карбону, а в слабке поле – про збільшення електронної густини на атомі Карбону [349]. Нами вивчені спектри ЯМР ¹³С Nтозил-1,4-бензохінонімінів 6.1166-и з різними замісниками в хіноїдному ядрі і зіставлені зі спектром ЯМР ¹³С незаміщеного в хіноїдному ядрі N-тозил-1,4бензохіноніміну 6.116а (таблиця 6.10).



X = H (**a**,**b**,**д**), CH₃ (**б**,**г**), Cl (**e**-**u**); Y = H (**a**,**b**), CH₃ (**б**,**г**), Cl (**д**-**u**); Z = H (**a**,**б**,**ж**), CH₃ (**b**-**e**),Cl $(3, \mathbf{и}); Q = H (a, \mathbf{0}, \mathbf{ж}, \mathbf{3}), CH_3 (b-e), Cl (\mathbf{u}).$

Таблиця 6.10

		,				
Сполука	Х	У	Z	Q	δ (C ⁴)	$\Delta\delta$ (C ⁴)
6.116г	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	167.85	+4.21
6.116в	Н	Н	CH ₃	CH ₃	164.72	+1.08
6.1166	CH ₃	CH ₃	Н	Н	164.56	+0.92
6.116a	Н	Н	Н	Н	163.64	0.0
6.116e	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	162.60	-1.04
6.116д	Н	Cl	CH ₃	CH ₃	162.20	-1.44
6.116ж	Cl	Cl	Н	Н	160.01	-3.63
6.1163	Cl	Cl	Cl	Н	156.03	-7.61
6.116и	Cl	Cl	Cl	Cl	149.83	-13.81

Хімічні зсуви (δ_{C} , м.ч.) атомів Карбону C^{4} в спектрах ЯМР ¹³С

Сполука	Λ	У	L	Q	$0(\mathbf{C})$	$\Delta 0 (C)$
6.116г	CH ₃	CH ₃	CH_3	CH ₃	167.85	+4.21
6.116в	Н	Н	CH ₃	CH ₃	164.72	+1.08
6.1166	CH ₃	CH_3	Н	Η	164.56	+0.92
6.116a	Н	Н	Н	Н	163.64	0.0
6.116e	Cl	Cl	CH_3	CH ₃	162.60	-1.04
6.116д	Н	Cl	CH ₃	CH ₃	162.20	-1.44
6.116ж	Cl	Cl	Н	Н	160.01	-3.63
6.1163	Cl	Cl	Cl	Η	156.03	-7.61
6.116и	Cl	Cl	Cl	Cl	149.83	-13.81

N-тозил-1.4-бензохінонімінів **6.116а–и**

У розглянутому ряду хінонімінів найбільше зміщення сигналу δ (C⁴) в слабке поле спостерігається для N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохіноніміну 6.116г і найбільше зміщення сигналу δ (C⁴) в сильне поле – для N-тозил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохіноніміну **6.116и**. Отже, на атомі Карбону C^4 хіноніміну електронна
густина в даному ряду є найменшою в хіноніміні **6.116и** і найбільшою в хіноніміні **6.116**г.

Хіноніміни **6.116в,д,е,и** мають АСНЗ C=N і реагують зі спиртами. З метою доведення відсутності впливу природи замісників в обох α -положеннях хіноїдного ядра до імінного атому Карбону на наявність АСНЗ C=N вивчена реакційна здатність N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохіноніміну **6.116**г з найбільш низькою електронною густиною на атомі Карбону C⁴.

Синтез N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохіноніміну **6.116**г проведено за схемою 6.22.



При окисненні N,N'-дитозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-фенілендіаміну **6.117** був отриманий не N,N'-дитозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохінондіімін, а продукт його часткового гідролізу – N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохінонмоноімінів **6.116**г (див. схему 6.22).

Взаємодія N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохіноніміну **6.116**г зі спиртами відбувається за схемою 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної структури – 4-алкокси-4-(тозиламідо)-2,3,5,6-тетраметил-2,5-циклогексадієн-1-онів **6.118а,6** (схема 6.23).



При нагріванні сполук **6.118а,6** до температури плавлення відбувається процес дезалкоксилювання з утворенням вихідного хіноніміну **6.116г**.

6.4.2. Реакція N-сульфоніл(сульфеніл, сульфініл)-*пара*-хінонімінів зі спиртами

В якості об'єктів дослідження обрано 3,5-диметил(2,3,5,6-тетрахлор)заміщені N-алкілсульфоніл **6.119а–в-**, N-арилсульфоніл **6.119г–е-**, N-трифторметилсульфоніл **6.119ж**-1,4-бензохінонмоноіміни, N-арилсульфініл **6.120а,6-** і N-арилсульфеніл **6.121а,6**-1,4-бензохінонмоноіміни.

Реакції зі спиртами проводили при кімнатній температурі. Якщо протягом 2 місяців взаємодія не відбувалася, що визначалося методом ТШХ, то реакційну суміш піддавали кип'ятінню протягом 12 годин.

В результаті реакцій хінонімінів **6.119а–в** з метанолом **6.122а** і хінонімінів **6.119г–е** зі спиртами **6.122а–ж** отримані продукти 1,2-приєднання – хінолідні структури **6.123а–п** (схема 6.24). Не вдалося отримати продукти реакції хінонімінів **6.119а–**в зі спиртами **6.1226–ж** і хінонімінів **6.119а–е** з 2-метилпропан-2-олом **6.122**3. Реакція з 2-метилпропан-2-олом **6.122**3, найімовірніше, неможлива через труднощі утворення стерично напружених продуктів приєднання за зв'язком C=N (див. розділ 6.1).



6.119, **6.123**, X = Me (a), Et (б), *H*-Pr (B), Ph (Γ), 4-MeC₆H₄ (**д**, e); R¹ = H, R² = Me (**a**-**Γ**, e), R¹ = R² = Cl (**д**); **6.122**, Alk = Me (a), Et (б), *H*-Pr (B), *i*-Pr (**Γ**), *i*-Bu (**д**), *H*-C₅H₁₁ (e), C₆H₁₁ (**ж**); **6.123**, X = Me (a), Et (б), *H*-Pr (B), Ph (**Γ**-**ж**), 4-MeC₆H₄ (**3**-**π**); Alk = Me (**a**-**B**, **π**, **o**), Et (**M**, **π**), *H*-Pr (**H**), *i*-Pr (**Г**), *i*-Bu (**д**, **3**), *H*-C₅H₁₁ (**e**, **и**), C₆H₁₁ (**ж**, **к**); R¹ = H, R² = Me (**a**-**ж**, **o**, **π**), R¹ = R² = Cl (**3**-**H**).

Швидкість реакцій хінонімінів **6.119а–е** зі спиртами **6.122а–ж** залежить від об'єму замісника біля сульфогрупи хінонімінів **6.119а–е** і об'єму алкільної групи спиртів **6.122а–ж**. Так, для N-алкілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.119а–в** реакція з метанолом **6.122а** перебігала протягом 5–60 хв, для N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.119г–е** зі спиртом **6.122г** – протягом 1 доби, а зі спиртами **6.122д–ж** – до 1 міс. Подібні відмінності в швидкості перебігу реакцій зі спиртами виявлені і для N-{арилсульфоніліміно[феніл(метил)]метил}-1,4-бензохінонмоно-імінів, для яких заміна фенільного фрагменту замісника біля атому Нітрогену на метильну групу сприяла прискоренню даної взаємодії (див. розділ 6.4.3).

N-Арил(алкіл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни, що мають вільне положення 3 і/або 5 хіноїдного ядра, в реакцію зі спиртами не вступали.

3,5-Диметил-N-арилсульфініл **6.120а,6**- і N-арилсульфеніл **6.121а,6**-1,4-бензохінонмоноіміни зі спиртами **6.122а**–з не реагували даже при кип'ятінні протягом 12 год – з реакційної суміші виділені вихідні хінонмоноіміни (схема 6.25) або продукти гідролізу.

$$Me \longrightarrow O + 6.122a-3 \longrightarrow (6.25)$$

$$Me \longrightarrow O + 6.122a-3 \longrightarrow (6.25)$$

6.120, X = PhSO(a), 4-MeOC₆H₄SO(**6**); **6.121**, X = PhS(a), 4-MeC₆H₄S(**6**)

Реакційна здатність хінонімінів по відношенню до спиртів залежить від величини кута C=N–X. З метою виявлення структурних особливостей N-метил(трифторметил)сульфоніл-, N-арилсульфініл- і N-арилсульфеніл-1,4-бензохінонімінів і порівняння їх з дослідженим раніше 3,5-диметил-N-(4-хлорфеніл)сульфоніл-1,4бензохінонмоноіміном **6.119з** нами були виконані РСА сполук **6.119а, 6.1206, 6.1216** (рисунки 6.12–6.14).



Рис.6.12. Структура 3,5-диметил-N-метилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.119а** за даними РСА.



Рис.6.13. Структура 3,5-диметил-N-(4-метоксифеніл)сульфініл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.120б** за даними РСА.



Рис.6.14. Структура 3,5-диметил-N-(4-метилфенил)сульфеніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.121б** за даними РСА.

З метою порівняння геометричних параметрів 3,5-диметилзаміщених хінонімінів з різною валентністю атому Сульфуру з аналогічними хінонімінами, що не мають замісників в *орто*-положеннях до атому Нітрогену, нами виконано також рентгеноструктурне дослідження 2,6-ди-*трет*-бутил-N-(4-нітрофеніл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.119и** (рисунок 6.15). Рентгеноструктурні дослідження 2,6-ди-*трет*-бутил-N-(4-нітрофеніл)сульфініл- і 2,6-ди-*трет*-бутил-N-(4-нітрофеніл)сульфеніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.120в**, **6.121в** наведені в попередніх роботах.



Рис.6.15. Структура 2,6-ди-*трет*-бутил-N-(4-нітрофеніл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.119и** за даними РСА.

Аналіз даних PCA показує, що в ряду ArS (6.1216) \rightarrow ArSO (6.1206) \rightarrow MeSO₂ (6.119а) \rightarrow ArSO₂ (6.119и) значення валентного кута C=N-S збільшується від 127.9 (2) для хіноніміну 6.1216 до 132,7 (3) град для N-арилсульфонілпохідного 6.119з (таблиця 6.11). Деякі геометричні параметри N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів **6.119а,з,и, 6.120б,в, 6.121б,в** за даними PCA

 \mathbb{R}^1

 \mathbb{R}^2

$R^2 R^1$											
				Кут	Довжина	Довжина					
Сполука	R	\mathbf{R}^1	\mathbf{R}^2	C=N–S,	зв'язку	зв'язку					
				град.	C=N, Å	N–S, Å					
6.119a	$4-CH_3C_6H_4S$	Н	CH ₃	130.1	1.294	1.650					
6.1193	$4-CH_3OC_6H_4SO$	Н	CH ₃	132.7	1.290	1.638					
6.119и	CH_3SO_2	Н	CH ₃	121.6	1.301	1.652					
6.1206	$4-ClC_6H_4SO_2$	Н	CH ₃	129.0	1.288	1.709					
6.120в	$4-NO_2C_6H_4S$	<i>t</i> -Bu	Н	126.0	1.303	1.661					
6.1216	$4-NO_2C_6H_4SO$	<i>t</i> -Bu	Н	127.9	1.303	1.653					
6.121в	$4-NO_2C_6H_4SO_2$	<i>t</i> -Bu	Н	119.6	1.302	1.663					

Молекула N-арилсульфеніл-1,4-хінонмоноіміну **6.1216** є практично плоскою. Кут $C^4 = N^1 - S^1$ в даному хінонмоноіміні є більшим, ніж в 2,6-ди-*трет*-бутилпохідному **6.121в** [327] на 8.3 град, але він не перевищує значення 130 град, яке висунуто як критерій наявності активованого стерично напруженого зв'язку C=N. Збільшення кута обумовлено появою стеричної напруги між атомом Сульфуру і метильною групою в положенні *3* або *5* хіноїдного ядра – укорочені внутрішньомолекулярні контакти спостерігаються між атомами S¹...C⁷–2.955 (сума вандерваальсових радіусів 3.55 [431]), S¹... H^{7A} – 2.66 (3.00), S¹... H^{7B} – 2.67 Å (3.00).

N-Арилсульфінілпохідні **6.1206,в** містять чотиривалентний атом Сульфуру, що має неподілену пару електронів. Завдяки цьому атом Сульфуру є хіральним, а група SO може мати різне просторове розташування по відношенню до хіноїдного ядра, що і проявляється в хінонмоноімінах **6.1206,в**. Зв'язок SO в обох хінонмоноімінах **6.1206,в** виходить з площини хіноїдного ядра (торсіонний кут $C^4 = N^1 - S^1 = O^2$ дорівнює 164.3 (3) град). Однак він має різну орієнтацію відносно зв'язку S–N. У хінонмоноіміні **6.120в** вона є близькою до цисоїдної (торсіонний кут $C^4 = N^1 - S^1 = O^2$ становить -24.8 (3) град, а в **6.1206** – до трансоїдної. Тобто в молекулі 3,5-диметил-1,4-хінонмоноіміну **6.1206** реалізується більш вигідна з точки зору мінімізації просторових утруднень структура, в якій група SO просторово віддалена від хіноїдного ядра, а внутрішньо-молекулярні укорочені контакти спостерігаються тільки між атомами S¹...С⁸–3.074 (3.55), S¹...H^{8C}–2.77 (3.00) і S¹...H^{8B}–2.80 Å (3.00). З

іншого боку в 2,6-ди-*трет*-бутилхінонмоноіміні **6.120в**, на відміну від Nарилсульфеніл **6.121в**- і N-арилсульфоніл **6.119и**- похідних хінонімінів, стеричне напруження між групою SO і атомами зв'язку C⁵–H⁵¹ хіноїдного ядра призводит до збільшення кута C⁴=N¹–S¹ до 126.0 град – спостерігаються внутрішньо-молекулярні укорочені контакти між атомами O¹...H⁵¹ – 2.25 (2.45), O¹...C⁵ – 2.985 (3.00), S¹...H⁵¹ – 2.83 (3.00), S¹...C⁵ – 3.154 Å (3.55). В результаті збільшення кута C⁴=N¹–S¹ в 3,5-диметилпохідному **6.1206** порівняно з 2,6-ди-*трет*-бутилхінонмоноіміном **6.121в** складає всього 3 град.

Особливістю хінонмоноімінів **6.119а,3,и** є те, що група SO₂ розташована симетрично по відношенню до площини хіноїдного ядра. При цьому в разі 3,5диметилзаміщених хінонмоноімінів **6.119а,3** з'являється стерична напруга між групою SO₂ і метильною групою в положенні *3* або *5* хіноїдного ядра, що призводить до внутрішньо-молекулярних укороченим контактам між атомами S¹...C⁸ – 3.198 (3.55) для хінонмоноіміну **6.119а** і S¹...C⁸ – 3.160 (3.55), O³...H^{14A} – 2.37 (2.45), S¹...H^{14A} – 2.73 Å (3.00) для хінонмоноіміну **6.1193** і є причиною збільшення кута C⁴=N¹-S¹ в 3,5-диметил-1,4-хінонмоноімінах **6.119а,3**. В результаті для даних хінонмоноімінів, що мають біля атому Нітрогену шестивалентний атом Сульфуру, спостерігається найбільше збільшення кута C⁴=N¹-S¹ в 3,5диметилпохідному **6.1193** в порівнянні з 2,6-ди-*трет*-бутилхінонмоноіміном **6.119и** на 11.1 град.

Довжина зв'язку C=N в ряду хінонмоноімінів ArS \rightarrow ArSO \rightarrow ArSO₂ як для 2,6- так і для 3,5-дизаміщених похідних істотно не змінюється. Але слід зазначити, що довжина зв'язку C=N хінонмоноіміну **6.1216** і хінонмоноімінів **6.119и**, **6.120в**, **6.121в**, що не мають стерично напруженого зв'язку C=N біля атому Нітрогену, є близькими між собою, на відміну від хінонімінів **6.119а,3**, **6.120б**, для яких довжина зв'язку C=N є декілько меньшою (див. табл. 6.11).

Слід зазначити, що введення замісників в *орто*-положення до імінного атому Карбону призводить до незначного зменшення довжини зв'язку N–S в разі N-арилсульфеніл **6.1216,в-** і N-арилсульфоніл **6.119з,і-** похідних. Зворотна картина спостерігається для N-арилсульфінілхінонмоноімінів **6.1206,в** – зв'язок N–S в 3,5диметил-похідному **6.1206** збільшується до 1.709 Å. Слід також зазначити, що зі збільшенням стеричної напруги в молекулі в ряду хінонімінів **6.1216–6.1206–6.119а** спостерігається систематичне подовження зв'язків C^3-C^4 і C^4-C^5 з 1.474(4) до 1.492(1) Å. Таким чином, на підставі аналізу даних РСА можна зробити висновок, що збільшення кута C=N–S в 3,5-диметилзаміщених хінонмоноімінах **6.1216**, **6.1206**, **6.119а,3**, що містять біля атому Нітрогену дво-, чотири- або шестивалентний атом Сульфуру, як і передбачалося раніше, обумовлено стерічною напругою, що виникає між атомами замісника біля Нітрогену: S, SO або SO₂ і метильної групою в положенні 3 або 5 хіноїдного ядра.

З метою пояснення різної реакційної здатності розглянутих хінонмоноімінів по відношенню до спиртів нами були проведені неемпіричні квантово-хімічні розрахунки методом B3LYP/6-31+G(d). Енергії основних станів сполук **6.119а,г,ж,к,л, 6.120а, 6.121а, 6.123а,р–ч, 6.124**, які отримані в результаті квантово-хімічних розрахунків, а також різниця $\Delta E_{\text{теор.}}$ між енергією кінцевого продукту (хінолідної структури) і сумою енергій вихідних речовин: відповідного хінонмоно-іміну і метанолу наведені в таблиці 6.12.

Таблиця 6.12

Енергії сполук 6.119а,г,ж,к,л, 6.120а, 6.121а, 6.124



6.119, R=MeSO₂ (a), PhSO₂ (Γ,κ,π), CF₃SO₂ (ж); R¹=H (a,Γ,ж,κ), Me (π); R²=H (κ,π), Me (a,Γ,ж); **6.120**, R=PhSO₂, R¹=H, R²=Me; **6.121a**, R=PhS, R¹=H, R²=Me; **6.124**, R=PhO, R¹=H, R²=Me; **6.122**, Alk=Me (a), Et (б); **6.123**, R=MeSO₂ (a,μ), CF₃SO₂ (x), PhSO₂ (p-τ), PhSO (ч), PhS (y), PhO (φ), R¹=H (a,p,τ-ч), Me (c); R²=H (p,c), Me (a,τ-ч); Alk=Me (a,p-x), Et (ч).

Сполу- ка	R	\mathbf{R}^1	R ²	Е _{поч.} *, ат.од.	Alk	Е _{кін.} , ат.од.		ΔЕ _{теор.} , кДж/моль
6.119a	MeSO ₂	Η	Me	-1028.121010	Me	6.123a	-1143.847282	-2.83
6.119a	MeSO ₂	Η	Me	-1028.121010	Et	6.123ц	-1183.167259	-1.94
6.119ж	CF ₃ SO ₂	Η	Me	-1325.836011	Me	6.123x	-1441.56186	-1.72
6.119г	PhSO ₂	Η	Me	-1219.858931	Me	6.123т	-1335.586936	-7.39
6.119к	PhSO ₂	Η	Η	-1219.871946	Me	6.123p	-1335.593504	9.54
6.119л	PhSO ₂	Me	Η	-1141.226485	Me	6.123c	-1256.950338	3.52
6.120a	PhSO	Η	Me	-1144.644101	Me	6.123ч	-1260.377596	-21.80
6.121a	PhS	Η	Me	-1069.471307	Me	6.123y	-1185.186553	26.12
6.124	PhO	Η	Me	-746.4719483	Me	6.123ф	-862.1786274	48.61

Примітка: ^{*}Енергії спиртів: Е (**6.122а**) = -115.725193 ат.од,

Е (6.1226) = -155.045511 ат.од.

259

Згідно з даними розрахунків енергії продуктів – хінолідних структур **6.123р,з**, отриманих в результаті реакції незаміщеного і 2,6-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.119к,л** з метанолом **6.122а**, є вищими від суми енергій вихідних речовин ($\Delta E_{reop.} = 9.54$ і 3.52 кДж/моль, відповідно). В разі 3,5-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.119**г енергія продукту реакції – хінолідної структури **6.123т** є нижчою від суми енергій вихідних сполук **6.119**г, **6.122а** ($\Delta E_{reop.} = -7.39$ кДж/моль) (див. табл. 6.12). Даний факт свідчить про те, що реакція 3,5-диметил-1,4-хінонмоноімінів **6.119к,**л – ні, що повністю узгоджується з результатами експерименту.

Більш високі теоретичні енергії продуктів реакції **6.123у,ф** в порівнянні з вихідними сполуками спостерігаються також для хіноніміну **6.121а** і його оксианалогу – 3,5-диметил-4-фенілоксііміноциклогекса-2,5-дієн-1-ону **6.124**, що також узгоджується з результатами експерименту – дані сполуки в реакцію зі спиртами не вступають.

Хінонімін **6.119ж** в реакції зі спиртами **6.122а**–з піддавався гідролізу вже при кімнатній температурі, а хінонімін **6.119а** зі спиртами **6.1226–з** – при кип'ятінні. Згідно з даними розрахунків різниця енергій кінцевого продукту реакції **6.123x** і вихідних сполук **6.119ж**, **6.122a** склала -1.72 кДж/моль, а сполук **6.123ц** і **6.119а**, **6.1226** [Е (**6.1226**) = -155,045511 ат.од.] – -1.94 кДж/моль. Ми припускаємо, що в даних випадках крім процесу 1,2-приєднання молекули спирту відбувається конкуруючий процес гідролізу (реакція 1,2-приєднання-елімінування), який стає більш вигідним.

Виходячи з квантово-хімічних розрахунків взаємодія N-арилсульфініл-1,4бензохінонмоноіміну **6.120a** з метанолом **6.122a** має перебігати з утворенням хінолідної структури **6.123ч**, так як енергія хінолідної структури на 21.80 кДж/моль нижче суми енергій вихідних сполук. Але сполуки, в яких є сусідами групи SO і NH, є нестійкими. Тому ми припускаємо, що в даній реакції спочатку відбувається утворення хінолідної структури **6.123ч**, яка потім піддається гідролізу до хінонів і сульфініламідів. Дане припущення підтверджується також дослідженням перебігу реакції за допомогою методу ТШХ – при цьому спостерігається утворення продукту з R_{f_2} близьким за значенням до R_f хінолідних структур.

Аналіз розрахункових даних показує, що з термодинамічної точки зору реакція зі спиртами можлива тільки для тих хінонмоноімінів, у яких кут C=N-S більше 130 град за даними "Tartu Models". Наявність замісників в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра призводить до виникнення стеричної напруги в вузлі C=N-S і, як

наслідок, до активації зв'язку C=N. В результаті реакції 1,2-приєднання стають термодинамічно можливими, так як при цьому знімається стерична напруга – атом С⁴ в продукті реакції стає *sp*³-гібридним.

6.4.3. Реакція N-[N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-3,5-диметил-1,4бензохінонімінів зі спиртами

Для того, щоб показати, що природа замісників біля атому Нітрогену Nзаміщеного *пара*-хіноніміну, як і природа замісників в ядрі, не позначаються на наявності АСНЗ С=N, в якості об'єктів дослідження використовували N-[Nарилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміни **6.125а–г**, які є похідними N-ароїл(ацетил)-1,4-бензохінонімінів і в яких атом Оксигену групи ArCO (CH₃CO) заміщено N-арилсульфоніліміногрупою (ArSO₂N).

Щоб визначити, чи присутній АСНЗ С=N в бензохінонімінах **6.125а–г**, ми виконали рентгеноструктурний аналіз хіноніміну **6.1256** (рисунок 6.16). В його молекулі валентний кут С=N–C становить 140,8 град, отже, сполуки **6.125а–г** мають такий зв'язок.

Конфігурація молекули хіноніміну **6.1256** представлена на рисунку 6.16. Хіноїдний фрагмент і арильний фрагмент групи ArSO₂ практично копланарні (кут між площинами складає 170.7 град). При цьому розташування групи ArSO₂N є таким, що зв'язок C=N хінонімінного ядра з боку даної групи є екранованим. Група CH₃ знаходиться в *транс*-положенні до групи ArSO₂N=C по відношенню до площини хіноїдного ядра, але остання не виявляє стеричного впливу на зв'язок C=N хінонімінного ядра. У розчинах бензохінонімінів **6.125а,6** спостерігається динамічний процес *Z,E*ізомеризації (див. розділ 6.3) відносно зв'язку C=N N-арилсульфонілметилімідоїльного залишку, тобто хіноніміни **6.125а,6** в розчинах існують у вигляді двох ізомерів, причому в одному з ізомерів група ArSO₂N не екранує зв'язок C=N хінонімінного фрагменту.



Рис.6.16. Конфігурація молекули 3,5-диметил-N-(N-4-хлорфенілсульфонілметилімідоїл)-1,4-бензохіноніміну **6.1256** за даними РСА

Виходячи з викладеного вище, атака нуклеофілом зв'язку C=N бензохінонімінів **6.125а,б** не повинна бути стерично утруднена.

Таким чином, характерна для хінонімінів з АСНЗ С=N реакція зі спиртами повинна перебігати для сполук **6.125а,6** настільки ж легко, як і для N-арил-сульфоніл-1,4-бензохінонімінів з АСНЗ С=N.

Дійсно хіноніміни **6.125а,6** в м'яких умовах реагують зі спиртами CH₃OH, C₂H₅OH, C₃H₇OH і (CH₃)₂CHOH за схемою 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної структури – 4-алкокси-4-(N-арилсульфонілметиламідино)-3,5-диметил-2,5-циклогексадієн-1-онів **6.120а–3** (схема 6.26).



6.125, $Ar = 4-CH_3C_6H_4$ (**a**), $4-ClC_6H_4$ (**6**, **b**), $4-BrC_6H_4$ (**r**); $R = CH_3$ (**a**, **6**), C_6H_5 (**b**,**r**);

6.126, Ar = 4-CH₃C₆H₄ (**a**-г), 4-ClC₆H₄ (д-л), 4-BrC₆H₄ (м,н); R = CH₃ (**a**-3), C₆H₅ (и-н); R' = CH₃ (**a**,д,и,м), C₂H₅ (**б**,е,к,н), C₃H₇ (**в**,ж,л), CH(CH₃)₂ (г,з).

Як і у випадку N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів, реакція хінонімінів **6.125а,б** з *трет*-бутиловим спиртом не реалізується через значний об'єм атакуючої молекули і термодинамічної невигідності хінолідної структури, яка повинна утворитися в результаті цієї реакції.

Для бензохінонімінів **6.125в,г** процес відбувається тільки з нерозгалуженими спиртами CH₃OH, C₂H₅OH і C₃H₇OH з утворенням сполук **6.126и–н** (схема 6.26). З ізопропіловим і *трет*-бутиловим спиртами реакція не відбувається. Слід зазначити, що на відміну від хінонімінів **6.125а,б**, для яких реакція зі спиртами повинна бути завершеною протягом 5–10 хв при температурі кипіння спирту, для хінонімінів **6.125в,г** в тих же умовах вона відбувається протягом 40–50 год, причому в реакційній суміші методом ТШХ виявляються сліди вихідного хіноніміну.

Зниження реакційної здатності хінонімінів **6.125в,**г в порівнянні з хінонімінами **6.125а,6** пояснюється стеричними факторами і відсутністю *Z*,*E*-ізомеризації відносно зв'язку C=N в N-арилсульфонілфенілімідоїльному фрагменті.

За даними рентгеноструктурного аналізу 2,6-диметил-N-(N-фенілсульфонілфенілімідоїл)-1,4-бензохіноніміну (див. підрозділ 6.3), що є структурним аналогом хінонімінів **6.125в,г**, група PhSO₂N знаходиться під площиною хіноїдного ядра, а фенільна група фенілімідоїльного фрагменту над цією площиною (порівн. з даними рентгеноструктурного аналізу сполуки **6.1256**). Так як фенільна група є значно більш об'ємною, ніж метильна, відбувається екранування зв'язку C=N з обох сторін. Враховуючи також, що хіноніміни **6.125в,г** в розчинах і в кристалічному стані існують у вигляді *E*-ізомеру (див. розділ 6.3), реакція хінонімінів **6.125в,г** зі спиртами є утрудненою, проте вона здійснена через наявність ACH3 C=N.

Додатковим підтвердженням правильності запропонованого пояснення відмінності в реакційної здатності хінонімінів **6.125а,б** і **6.125в,г** в реакції зі спиртами є вивчення їх гідролізу. При гідролізі здійснюється 1,2-приєднання-елімінування, що відбувається через проміжну хінолідну структуру, з утворенням 2,6-диметил-1,4бензохінону і відповідного N-арилсульфонілфеніл(метил)амідину (схема 6.27).



У зв'язку з тим, що об'єм атакуючої молекули H_2O значно менше, ніж об'єм молекули будь-якого спирту, стеричні труднощі в разі хінонімінів **6.125в,г** повинні позначатися на швидкості гідролізу в меншій мірі; при цьому швидкості гідролізу хінонімінів **6.125а,б** і **6.125в,г** повинні бути близькими. Як показав експеримент, повний гідроліз хінонімінів **6.125а,б** відбувається за 10 хв, а повний гідроліз хінонімінів **6.125в,г** – за 40–50 хв.

При нагріванні до температури плавлення сполук **6.126а–н** відбувається їх дезалкоксилювання з утворенням вихідних хінонімінів **6.125а–г**.

Реакція N-[N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінів **6.127а–г** зі спиртами (CH₃OH, C₂H₅OH, C₃H₇OH) в аналогичних умовах (100 год.) не відбувається, що характерно для будь-яких N-заміщених-1,4-бензохінонімінів, які не мають ACH3 C=N.



Ar = 4-CH₃C₆H₄ (**a**, **6**), 4-ClC₆H₄ (**b**, $\mathbf{\Gamma}$); R = CH₃ (**a**,**6**), C₆H₅ (**b**, $\mathbf{\Gamma}$).

Склад і будова сполук **6.126а-н** доведені елементним аналізом (таблиця А.19) та ІЧ, ЯМР ¹Н (таблиця В.17) і ЯМР ¹³С спектрами.

6.4.4. Реакція 3,5-дизаміщених N-ацил-1,4-бензохінонімінів, що володіють ACH3 C=N, зі спиртами

Згідно "Tartu Models" 3,5-дизаміщені *пара*-хіноніміни із замісниками RCO біля атому Нітрогену повинні мати кут C=N–C, що дорівнює 130 град в разі 3,5-диметилпохідних і 134 град – 3,5-дихлорпохідних (див. підрозділ 6.1), тобто повинні

мати ACH3 C=N, отже, реагувати зі спиртами за схемою 1,2-приєднання з утворенням сполук хінолідної будови.

Встановлено, що N-заміщені 1,4-бензохіноніміни з різними замісниками RCO біля атому Нітрогену: N-ацетил(6.128)-, N-арилацетил(6.130д, 6.131д)-, N-феноксіацетил(6.132д)-, N-бензиліденацетил(6.129д)-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни реагують зі спиртами 6.133а–з з утворенням продуктів 1,2-приєднання 6.134–6.138 (схема 6.28).



6.128д, X = CH₃; **6.129**д, X = Ph-CH=CH; **6.130**д, X = Ph-CH₂; **6.131**д, X = 4-Tol-CH₂; **6.132**д, X = Ph-O-CH₂; **6.133**, Alk = Me (a), Et (б), Pr (в), *i*-Pr (г), Bu (д), *i*-Bu (е), C₅H₁₁ (ж), *cyclo*-C₆H₁₁ (з); **6.134**, X = CH₃; **6.135**, X = Ph-CH₂; **6.136**, X = 4-Tol-CH₂; **6.137**, X = Ph-OCH₂; **6.138**, X = Ph-CH=CH.

Всі хінонмоноіміни утворюють в реакції з метанолом і етанолом хінолідні сполуки **6.134а–д,ж, 6.135а–г, 6.136а–з, 6.137а,б,г,д, 6.138а–з**. Продукти 1,2-приєднання пропанолу, ізопропанолу, бутанолу, пентанолу були виділені в разі хінонмоноімінів **6.128**д, **6.129**д, **6.131**д, ізобутанолу і циклопентанолу – в разі хінонмоноімінів **6.129**д, **6.131**д. Продукти 1,2-приєднання с *трет*-бутиловим спиртом для жодного хінонмоноіміну отримати не вдалося.

Слід зазначити, що, як і у випадку реакції спиртів з N-сульфоніл-1,4бензохінонімінами (див. розділ 6.4.2), з ростом об'єму замісника Alk в спиртах **6.133а–**з час реакції збільшується. Згідно з довідковими даними [381] в залежності від величини стерическої постійної E_s^0 (Alk), обчисленої з урахуванням гіперкон'югації як С–Н, так і С–С зв'язків, спирти **6.133а–**з можна розташувати в наступному порядку: MeOH (0,00), EtOH (-0,27), PrOH (-0,56), BuOH (-0,59), C₃H₁₁OH (-0,60), *i*-PrOH (-0,85), *i*-BuOH (-1,13), *cyclo*-C₆H₁₁OH, *t*-BuOH (-2,14). У цьому ж ряду збільшується і час реакції, що обумовлено просторовим утрудненням атаки молекулою спирту зв'язку С=N хінонмоноіміну. *Трет*-бутиловий спирт, який має найбільш негативне значення стеричної постійної алкільного замісника, в реакцію з хінонмоноімінами не вступає, з іншого боку, в цьому випадку утворення сполуки з хінолідною будовою термодинамічно є неможливим.

Встановлено, що N-феніламінокарбоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімін, що володіє кутом C=N–C в 130 град за "Tartu Models", за даними PCA має кут C=N–C 126.26 град [432], але також вступає в реакції зі спиртами. У зв'язку з цим, методом PCA проведено рентгеноструктурне дослідження 3,5-дизаміщених 1,4-бензохінонмоноімінів 6.128д, 6.139д, 6.130д, 6.132д, 6.129д (рисунки 6.17–6.21).



Рис. 6.17. Структура N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.128**д за даними РСА.



Рис.6.18. Структура N-бензоїл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.139**д за даними РСА.



Рис.6.19. Структура N-бензиліденацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.129**д за даними PCA.



Рис.6.20. Структура N-фенілацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.130**д за даними РСА.



Рис.6.21. Структура N-феноксіацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.132**д за даними РСА.

Згідно з даними РСА у всіх розглянутих хінонмоноімінах **6.128д**, **6.139д**, **6.129д**, **6.130д**, **6.132**д, в порівнянні з аналогічними 2,6-диметилпохідними, проявляється значна стерична напруга у вузлі C⁴=N–C⁹=O за рахунок наявності метильних груп в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра (таблиця 6.13) – спостерігається збільшення валентного кута C⁴=N–C⁹, торсіонного кута C³–C⁴=N–C⁹, кута між зв'язком N–C⁹ і площиною C¹...C⁶, вихід атому C⁹ зі середньо-квадратичної площини хіноїдного ядра C¹...C⁶, а хіноїдний фрагмент C¹...C⁶ стає менш плоским, тобто порушується його планарність.

Для всіх досліджуваних 3,5-диметилзаміщених хінонімінів, крім хіноніміну 6.132д, валентний кут C⁴=N–C⁹ знаходиться в межах 130,4–132,8 град і тільки для сполуки 6.132д – 124,1 град (таблиця 6.13). Проте, і для нього спостерігаються реакції 1,2-приєднання спиртів. Детальний аналіз геометричних параметрів молекули показав, що в ній реалізується інший шлях релаксації молекулярної структури при збереженні значної стеричної напруги. Замість збільшення валентного кута C⁹–N=C⁴ відбувається значне скручування подвійного зв'язку C=N [торсіонний кут C³–C⁴=N–C⁹ -22,8(5) град] і деяке розуплощення хіноїдного циклу (див. табл. 6.13). При цьому спостерігається значне подовження зв'язків C⁹–N⁴ [1,477(2) в порівнянні зі значеннями 1,384(2)–1,399(2) Å в разі інших сполук розглянутого ряду] і C⁴=N [1,314(3) порівняно з 1,272(2)–1,283(2) Å].

Таким чином, на основі виконаного аналізу можна зробити висновок, що введення замісників в положення 3 і 5 хіноїдного ядра хінонмоноімінів, що містять біля атому Нітрогену групу С=О, призводить до виникнення значної стеричної напруги в вузлі C=N-C, яка веде або до збільшення валентного кута C=N-C більше 130 град або до скручування подвійного зв'язку C=N і до розуплощення хіноїдного циклу.

Дані РСА 3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів 6.128, 6.139, 6.129, 6.130, 6.132



	6.1 (X =	28 д CH ₃)	6.130л	6.132д	6.129д	6.139д
	Конфор-	Конфор-	(X=PhCH ₂)	(X=PhOCH ₂)	(X=PhCH=CH)	(X=Ph)
Кут C^9 –N= C^4 , град	$\begin{array}{r} \text{Mep A} \\ 131,3(2) \\ (+9,0)^* \\ \hline 1,277(2) \end{array}$	$\begin{array}{r} \text{Mep B} \\ 132,0(2) \\ (+8,2)^{*} \\ \hline 1,282(2) \end{array}$	132,8(1) (+9,4)*	124,1(2) (+4,8)*	130,4(2) (+12,4)*	132,0(1) (+8,9)*
Довжина зв'язку С – N, А Довжина зв'язку С ⁹ – N, Å	1,277(2)	1,282(2)	1,276(2)	1,314(3)	1,272(2)	1,285(2)
Торсіонний кут С ³ -С ⁴ =N-С ⁹ , град	-4,2(4) (+3,7)*	-5,6(3) (+6,0)*	+6,4(4) (+3,6)*	-22,8(5) (+8,6)*	+7,2(4) (+3,1)*	+10,8(3) (+5,9)*
Планарність хіноїдного фрагменту С ¹ С ⁶ (плоский в межах), Å	0,039 (+0,029)*	0,032 (+0,026)*	0,006 (-0,008)*	0,049 (+0,038)*	0,016 (+0,015)*	0,037 (+0,018) *
Кут між зв'язком N–C і площиною C ¹ C ⁶ , град	9,6 (+9,0)*	10,0 (+8,1)*	4,8 (+3,5)*	14,7 (+7,5)*	9,1 (+3,5)*	13,8 (+11,7)*
Вихід атому <i>С⁹</i> з площини хіноїдного ядра С ¹ С ⁶ , Å	+0,474 (+0,400)*	+0,464 (+0,395)*	-0,137 (+0,097)*	+0,594 (+0,347)*	+0,349 (+0,063)*	+0,561 (+0,514) *

Примітка: * В дужках вказано збільшення (+) або зменшення (–) даного параметру в порівнянні з параметром відповідних 2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів.

Таким чином, на основі виконаного аналізу можна зробити висновок, що введення замісників в положення 3 і 5 хіноїдного ядра хінонмоноімінів, що містять біля атому Нітрогену групу C=O, призводить до виникнення значної стеричної напруги в вузлі C=N–C, яке веде або до збільшення валентного кута C=N–C більше 130 град або до скручування подвійного зв'язку C=N і розуплощенню хіноїдного циклу.

Відповідно, факторами АСНЗ С=N в 3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінах можуть бути як величина валентного кута C=N–X, так і скрученість зв'язку C⁴=N. Однак, обидва ці чинники викликані наявністю метильних груп в *орто*-положенні до зв'язку C⁴=N і обидва ці чинники враховуються "Tartu Models": якщо кут C=N–C більше 130 град, то виявляється АСНЗ C=N. Отже, реальним фактором підвищеної реакційної здатності зв'язку C=N є наявність об'ємних замісників в положеннях 3,5-хіноїдного ядра

(в даному випадку метильних груп). В основі підвищеної реакційної здатності до взаємодії з нуклеофілами знаходиться зниження енергії МО π^*C^4 =N.

Так, згідно з квантово-хімічними розрахунками стерична напруга, що виникає в вузлі C⁴=N–C⁹=O 3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів **6.128д, 6.139д, 6.130д, 2.11д, 2.13д**, призводить до зниження енергії орбіталей π (C⁴=N), π *(C⁴=N), енергії донорно-акцепторної взаємодії між орбиталями π (C⁴=N¹) $\rightarrow \pi$ *(C⁹=O²), підвищення енергії неподіленої пари атому Нітрогену n(N) і збільшення енергії донорно-акцепторної взаємодії п_N $\rightarrow \pi$ *(C⁹=O²) в порівнянні з аналогічними параметрами для 2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів (таблиця 6.14).

Також в 3,5-диметилзаміщених хінонмоноімінах 6.128д, 6.139д, 6.129д, 6.130д, 6.132д в порівнянні з 2,6-диметилзаміщеними аналогами значно знижуються донорно-акцепторні взаємодії між орбіталями $\pi(C^4=N) \rightarrow \pi^*(C^2=C^3)$, $\pi(C^2=C^3) \rightarrow \pi^*(C^4=N)$, $\pi(C^4=N) \rightarrow \pi^*(C^5=C^6)$ і $\pi(C^5=C^6) \rightarrow \pi^*(C^4=N)$, що свідчить про зниження супряження за системою зв'язків N=C-C=C хінонмоноіміну (таблиця 6.14).

Таблиця 6.14

Дані квантово-хімічних розрахунків 3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів 6.128д, 6.139д, 6.129д, 6.130д, 6.132д



	1130				
	6.128д	6.130д	6.132д	6.129д	6.139д
Even $rig = (C^4 - N)$ where $right row = 0$	-951,8	-954,7	-968,4	-938,5	-947,4
Енергія и(С – N), кдж/моль	$(-32,2)^1$	$(-31,6)^1$	$(-34,0)^1$	$(-33,4)^1$	$(-33,0)^1$
Example $-*(C^4 - N)$ where $k = 1$	-17,0	-17,3	-37,1	-17,2	-11,9
енері ія π (C −N), кдж/моль	$(-12,4)^1$	$(-10,0)^1$	$(-12,3)^1$	$(-27,1)^1$	$(-13,0)^1$
Euopeig p(N) K Inc/Mon	-919,2	-908,4	-938,3	-910,2	-916,0
енергія іі(ім), кдж/моль	$(+51,8)^1$	$(+62,3)^1$	$(+47,8)^1$	$(+49,8)^1$	$(+50,0)^1$
Енергія взаємодії MO $\pi(C^4=N) \rightarrow MO \pi^*(C^9=O^2),$ кДж/моль	24,5 $(-17,1)^1$	29,1 (-12,7) ¹	28,8 (-27,0) ¹	13,3 (-30,0) ¹	21,7 (-22,4) ¹
Енергія взаємодії MO π*(C ⁴ =N)→MO π*(C ⁹ =O ²), кДж/моль	$17,4$ $(-23,5)^1$	$(-14,9)^1$	21,5 (-41,2) ¹	30,4 (-70,1) ¹	36,03 $(-56,8)^1$
Енергія взаємодії	60,1	48,8	62,8	86,9	91,2
$n_N \rightarrow \pi^* (C^9 = O^2)$, кДж/моль	$(+18,3)^{1}$	$(+12,4)^{1}$	$(+29,7)^1$	$(+40,4)^1$	$(+42,3)^{1}$
Гібридизація n(N)	$(sp^{3,50})^2$	$(sp^{2,66})^2$	$(sp^{3,61})^2$	$(sp^{3,38})^2$	$sp^{3,45}$ $(sp^{2,60})^2$
Енергія взаємодії MO $\pi(C^4=N) \rightarrow MO \pi^*(C^2=C^3),$ кДж/моль	34,7 $(-0,8)^1$	34,3 $(-1,1)^1$	33,6 (-0,4) ¹	34,1 $(-1,3)^1$	34,1 (-0,8) ¹

Енергія взаємодії MO π(C ² =C ³) →MO π*(C ⁴ =N), кДж/моль	72,7 (-8,5) ¹	73,6 $(-8,2)^1$	74,8 (-9,4) ¹	72,2 (-8,6) ¹	73,0 $(-8,6)^1$
Енергія взаємодії MO $\pi(C^4=N) \rightarrow MO \pi^*(C^5=C^6),$ кДж/моль	39,2 (-1,3) ¹	38,7 (-1,6) ¹	38,0 (-1,2) ¹	38,9 (-2,0) ¹	38,8 $(-1,4)^1$
Енергія взаємодії МО $\pi(C^5=C^6) \rightarrow MO \pi^*(C^4=N),$ кДж/моль	67,2 $(-7,5)^1$	67,5 $(-7,6)^1$	69,0 $(-8,1)^1$	$66,4$ $(-7,6)^1$	67,2 $(-7,6)^1$

Примітки: ¹ в дужках вказано збільшення (+) або зменшення (–) даного параметру в порівнянні з параметром відповідних 2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів; ² в дужках наведені значення гібридизації неподіленої пари атому Нітрогену відповідних 2,6-диметилпохідних.

Однак, на нашу думку, лише енергія $\pi^*(C^4=N)$ є відповідальною за взаємодію з нуклеофілом з утворенням продуктів 1,2-приєднання і, ймовірно, відповідальною за підвищену реакційну здатність АСНЗ С⁴=N.

Однак, чи достатньо тільки підвищеної реакційної здатності зв'язку C⁴=N для утворення хінолідних структур? З метою відповіді на це питання були виконані квантово-хімічні розрахунки хінолідних структур **6.134a**, **6.135a**, **6.140а–6.143a** і зміни енергії реакції хінонімінів, що розглядаються, зі спиртами.

На прикладі N-арил(алкіл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів показано, що утворення хінолідних структур є можливим тільки для тих хінонмоноімінів, для яких ΔЕ реакції зі спиртами є негативною (див. розділ 6.4.2). Причому, дана умова виконувалася тільки для 3,5-диметилпохідних.

Аналогічні розрахунки, які виконані на прикладі хінонмоноімінів (6.128д,ж, **6.139д,ж**, **6.130д,ж**, показали, що на відміну від N-арил(алкіл)сульфоніл-1,4бензохінонмоноімінів, ΔE реакції з метанолом і для 3,5-диметил, і для 2,6-диметил похідних є негативною (таблиця 6.15). Причому, в разі 2,6-диметилпохідних спорідненість хінонімінів до метанолу навіть більше, ніж в разі 3,5-диметилпохідних, і хінолідні структури 2,6-диметилпохідних з термодинамічної точки зору повинні були б утворюватися, проте їх утворення ніколи не було зафіксовано. Таким чином для прогнозування реакції N-заміщених *пара*-хінонімінів зі спиртами значення ΔE реакції не може бути використано. Зміна енергії ΔE в реакції хінонмоноімінів з метанолом



Сполука	Х	R^{1}	R^2	Енергія хінолідної структури, Е ¹ , кДж/моль	Енергія системи хінонімін+метанол, Е ² , кДж/моль	$\Delta E = E^1 - E^2$, кДж/моль
6.134a	СЦ	Н	Me	-1860482	-1860467	-15
6.140a	$C\Pi_3$	Me	Н	-1860509	1860486	-23
6.135a	Dh	Η	Me	-2363905	-2363896	-9
6.142a	FII	Me	Н	-2363932	-2363916	-16
6.141a	DLCU	Η	Me	-2467127	-2467105	-22
6.143a	rπcπ ₂	Me	Н	-2467160	-2467123	-37

Аналіз донорно-акцепторних взаємодій в молекулах хінолідних структур показує, що для 3,5-диметилпохідних домінуючою взаємодією в *гем*-метоксіамінах є взаємодія $nO \rightarrow \sigma^*C^4$ –N, а не взаємодія $nN \rightarrow \sigma^*C^4$ –O³, яка приводить до викиду метокси-груп. Оскільки хінолідні сполуки **6.134a**, **6.135a**, **6.141a** вдалося виділити в індивідуальному вигляді, очевидно, що домінуючої взаємодії $nO^3 \rightarrow \sigma^*C^4$ –N недостатньо для викиду ациламідного угруповання. В разі 2,6-диметилпохідних спостерігається різке збільшення енергій взаємодій $nN \rightarrow \sigma^*C^4$ –O³, вони стають домінуючими і, очевидно, можуть викликати розпад відповідних хінолідних структур **6.140a**, **6.142a**, **6.143a**, що утворюються (якщо вони утворюються) (таблиця 6.16). На це вказує значне подовження зв'язку C⁴–O³ в хінолідних структурах 2,6-диметилпохідних, в порівнянні з хінолідними структурами 3,5-диметилпохідних.

Таблиця 6.16

Дані квантово-хімічних розрахунків хінолідних структур 6.134а, 6.135а, 6.140а-6.143а



Сполука	Х	\mathbf{R}^{I}	\mathbf{R}^2	Взаємодія	Е взаємодії, кДж/моль	l σ-зв'язку C ⁴ –O ³ , Å (1,41401 Å)*														
6.134a		п	Мо	$nN \rightarrow \sigma^* C^4 O^3$	19,98	1 /1125														
	СЧ	11	IVIC	$nO^3 \rightarrow \sigma^*C^4N$	32,60	1,41123														
6.140a	СП3	Ma	Mo	Mo	Мо	Мо	Мо	п	$nN \rightarrow \sigma^* C^4 O^3$	46,57	1 42072									
		Me	п	$nO^3 \rightarrow \sigma^*C^4N$	41,13	1,42975														
6.135a		Н															$nN \rightarrow \sigma^* C^4 O^3$	24,24	1 11050	
	Ph		H Me	$nO^3 \rightarrow \sigma^*C^4N$	33,11	1,41252														
6.142a		Me	Н	$nN \rightarrow \sigma^* C^4 O^3$	52,04	1,43147														

				$n\Omega^3 \rightarrow \sigma^* \Gamma^4 N$	39.12			
6 1 / 1 a				$\frac{nO}{rN} \sim \sigma^* C^4 O^3$	21.96			
0.141a		Н	Н	Me	$\frac{111}{0} \rightarrow 0^{-1} C U$	21,80	1,41261	
	PhCH ₂			$nO^{\circ} \rightarrow \sigma^{*}C^{*}N$	32,35			
6.143a	rneng	Me	Me H	Me H	МаЦ	nN→σ*C ⁴ O ³	54,93	1 44300
							$nO^3 \rightarrow \sigma^*C^4N$	41,30

Примітка: * довжина зв'язку O-C(*sp*³) в диметиловому естері за даними квантово-хімічних розрахунків.

Можливо, значно менша енергія взаємодій nN $\rightarrow \sigma^* C^4 - O^3$ і nO³ $\rightarrow \sigma^* C^4 - N$ в хінолідних структурах, отриманих з 3,5-диметилзаміщених 1,4-бензохінонмоноімінів, в порівнянні з 2,6-аналогами, також обумовлена впливом метильних груп. Завдяки стеричної напрузі в перших ускладнюється реалізація найбільш сприятливого, ніж в 2,6-диметилпохідних, взаємного розташування nN і O³ відносно відповідних MO $\pi^*(C^1=O^1)$ і MO $\pi^*(C^4=N)$.

В принципі, оскільки при квантово-хімічних розрахунках вдається розрахувати хінолідні структури для 2,6-диметилпохідних, це може вказувати на те, що неможливість їх отримання обумовлена не їх малою термодинамічною стабільністю, а низькою реакційною здатністю зв'язку C=N в 2,6-диметилпохідних. В останньому випадку, виходячи з вищевикладеного, можна було б очікувати утворення *гем*-оксіалкоксихінолідних структур.



Проведена оптимізація основного стану структури **6.144а**. Аналіз енергій структур **6.140а** і **6.144а** показав, що значення енергії структури **6.140а** на 39 кДж/моль нижче, ніж енергія структури **6.144а**. Енергія взаємодії $nO^2 \rightarrow \sigma^*O^I - H$ для структури **6.144а** становить 11 кДж/моль.

Таким чином, встановлено, що введення двох алкільних замісників в *орто*положення до подвійного зв'язку (C^4 =N, C^1 =O¹) призводить до збільшення його активності в реакціях нуклеофільного приєднання як за зв'язком C=N, так і за зв'язком C=O. Факт утворення хінолідних структур тільки за зв'язком C=N, тобто в разі 3,5-диметилзаміщених 1,4-бензохінонмоноімінів, обумовлений стійкістю цих хінолідних структур.

6.4.5. Реакція N-алкіл(арил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонімінів зі спиртами

В N-алкіл(арил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінах [432] поєднані структурні елементи хінонімінів і заміщених сечовин, що може привести до розширення спектру можливих реакцій даних сполук, в тому числі і зі спиртами.

Згідно з даними РСА 3,5-диметил-N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімін має кут C=N–C 126.26 град [432] (за даними "Tartu Models" величина цього кута становить 130 град). Цей кут є ближчим до значень кутів C=N–X (близько 126 град) багатьох N-заміщених 1,4-бензохінонімінів, які не мають замісників в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра і які не мають АСНЗ C=N. Але в спектрах ЯМР ¹Н 3,5-диметил-N-алкіл(арил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів (на відміну від 2,6-диметилзаміщених похідних) протони H^{2,6} проявляються у вигляді синглету [432], що свідчить про наявність швидкого процесу *Z,E*ізомеризації в шкалі часу ЯМР і, отже, про наявність АСНЗ С=N і можливість перебігу реакції 1,2-приєднання зі спиртами.

З метою визначення наявності активованого стерично напруженого зв'язку C=N в 3,5-диметил-N-алкіл(арил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінах в даній частині роботи досліджено взаємодію N-алкіл(арил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів 6.146а–з із замісниками Me або Cl в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра зі спиртами 6.145а–д (схема 6.29).



6.145, Alk=Me (**a**), Et (**б**), Pr (**в**), *i*-Pr (**г**), Bu (д);

6.146, Y=Ph (**a**–**r**), 4-MeC₆H₄ (α), Bu (**e**), *t*-Bu (κ), Cy (**3**), Z=Me (**a**–**b**, α –**3**), Cl (**r**), R¹=R²=H (**a**, **r**–**3**), R¹=Cl, R²=H (**b**), R¹=R²=Cl (**b**),

6.142, **6.148**, Y=Ph (а-г, ж, з), 4-MeC₆H₄ (д-е), Bu (и, к), *t*-Bu (л, м), Cy (н, о), Z=Me (а-ж, и-о), Cl (з), R¹=R²=H (а-е, з-о), R¹=R²=Cl (ж), Alk=Me (а, д, ж-и, л, н), Et (б, е, м, о), Pr (в, к), Bu (г);

6.149, Y=Ph (**a**, **b**-**q**), 4-MeC₆H₄ (**b**), $R^1 = R^2 = H$ (**a**, **b**), $R^1 = Cl$, $R^2 = H$ (**b**), $R^1 = H$, $R^2 = Cl$ (**r**), $R^1 = R^2 = Cl$ (**q**).

Реакцію проводили при кип'ятінні хіноніміну в середовищі абсолютного спирту до зникнення жовтого забарвлення розчину вихідного хіноніміну. Тривалість реакції залежала від будови хіноніміну. Так при взаємодії з метанолом вона становила для 3,5-диметил-N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.146а** – 1–2 хв, для 3,5-диметил-2,6-дихлорпохідного **6.146в** – 5 год. У разі 3,5-диметил-N-алкіл(циклогексил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.146е–з** час реакції не перевищував 1–2 годину. Закінчення реакції – відсутність в суміші вихідного хіноніміну – контролювали методом ТШХ. При цьому було виявлено, що в разі N-ариламінокарбоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів **6.146а,**д в ході реакції в суміші одночасно є присутніми до чотирьох сполук, включаючи вихідний хінонімін.

Встановлено, що N-алкіл(циклогексил)амінокарбоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни **6.146е–з** при взаємодії із спиртами утворюють тільки продукти 1,2приєднання – хінолідні структури 3,5-диметил-4-алкокси-4-[алкіл(циклогексил)амінокарбоніл]-2,5-циклогексадієн-1-они **6.147и–0**.

При взаємодії N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.146а–в**,д в якості кінцевих продуктів були виділені 4,7а-диметил-1-арил-7,7а-дигідро-1Нбензімідазол-2,6-діони **6.149а–**д. Слід зазначити, що утворення бензімідазолів **1.149а–**д є незвичайним для класу хінонімінів.

У разі арилпохідних 6.146а-в,д методом ТШХ в реакційній суміші виявлено три продукти реакції. З метою встановлення їх будови при проведенні реакції хінонімінів 6.146а, д зі спиртами 6.145а-д з реакційної суміші відбиралися проби кожні 3-5 хв. З них відібрані проби з найбільшим вмістом кожного з компонентів, перекристалізовані і досліджені методом ЯМР ¹Н, завдяки чому багато проміжних сполук і продуктів реакції вдалося виділити в індивідуальному вигляді за винятком сполук хінолідної структури 6.147а-ж, які отримані тільки в суміші зі сполуками 6.148а-ж. Це, очевидно, пов'язано з близькими значеннями швидкостей утворення сполук 6.147а-ж і подальшою циклізацією з утворенням 7а-алкокси-За,7-диметил-3арил-За,7а-дигідро-1Н-бензімідазол-2,5(3H,4H)-діонів 6.148а-ж. Розділити шi речовини кристалізацією і хроматографією не вдалося. Перехід до кінцевої циклічної структури 6.149, мабуть, здійснюється тільки після накопичення перехідного продукту 6.148, тому сполуки 6.148а, д,е вдалося виділити в індивідуальному вигляді і встановити їх характеристики. При взаємодії хіноніміну 6.146а з 1-пропанолом і 1-бутанолом подібні сполуки 6.148в, г вдалося зафіксувати тільки за допомогою ТШХ. Сполуки 6.148ж і 6.149д були отримані в суміші один з одним. Розділити їх не представлялося можливим через низькі виходи, так як поряд з процесами циклізації перебігав гідроліз хіноніміну 6.146в. З 2-пропанолом хіноніміни 6.146 не взаємодіють через великий об'єм ізопропільної групи.

Таким чином, встановлено, що при взаємодії хінонімінів **6.146а–в,**д зі спиртами на першій стадії утворюються продукти 1,2-приєднання хінолідної будови – 4-алкокси-4-(ариламінокарбоніл)-3,5-диметил(3,5-дихлор)-2,5-циклогексадієн-1-они **6.147а–ж**. Потім вони легко циклизуються з утворенням 7а-алкокси-3а,7-диметил-3-арил-3а,7а-дигідро-1H-бензімідазол-2,5(3H,4H)-діонів **6.148а–ж**. Останні відщеплюють молекулу спирту, перетворюючись, в кінцевому підсумку, в похідні дигідробензімідазолів **6.149а–д**. Слід зазначити, що в разі 3,5-дихлор-N-

273

феніламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.146**г сполука хінолідної будови **6.1473** є кінцевим продуктом, як і в разі алкілпохідних **6.147и–0**.

В результаті взаємодії хіноніміну **6.1466** з метанолом утворюються два ізомерних продукти **6.149в** і **6.149г** в співвідношенні 3:7, тобто циклізація може відбуватися як по одному, так і по іншому зв'язку C=C хінолідного ядра з переважною циклізацією за зв'язком C=C, що містить атом Хлору в положенні 2 вихідного хіноніміну **6.1466**, що свідчить про регіоселективність даного процесу. Можна припустити (див. підрозділ 6.1), що алкоксигрупа в хінолідних сполуках **6.148** розташована над площиною хінолідного ядра, а група Y–N²HC(O)N¹H – під площиною. В результаті обертання навколо зв'язку N¹–C(O) в сполуках **6.147** другий атом Нітрогену (N²H) в просторі може перебувати як поблизу атому Карбону C³, так і поблизу атому C⁵, що і призводить до регіоселективності процесу циклізації.

3 метою підтвердження структури одержаних циклічних продуктів виконано РСА 7а-метокси-3а,7-диметил-3-феніл-3а,7а-дигідро-1Н-бензімідазол-2,5(3H,4H)-діону **6.148а** (рисунок 6.22).



- Рис.6.22. Структура 7а-метокси-3а,7-диметил-3-феніл-3а,7а-дигідро-1Н-бензімідазол-2,5(3H,4H)-діону **6.148** за даними РСА.
 - 6.4.6. Синтез, структура і реакція зі спиртами N-карбамоїлпохідних 1,4бензохінонімінів

Здійснено синтез N-карбамоїлпохідних 1,4-бензохінонімінів, що містять групу CONH₂ біля атому Нітрогену хінонімінного ядра (схема 6.30).



 $R^{1}=R^{2}=R^{3}=R^{4}=H (\mathbf{a}); R^{1}=Me, R^{2}=R^{3}=R^{4}=H (\mathbf{6}); R^{1}=R^{2}=R^{3}=H, R^{4}=Me (\mathbf{b}); R^{1}=R^{4}=Me, R^{2}=R^{3}=H (\mathbf{r}); R^{1}=R^{3}=Me, R^{2}=R^{4}=H (\mathbf{a}); R^{1}=R^{2}=H, R^{3}=R^{4}=Me (\mathbf{e}); R^{1}=R^{2}=Me, R^{3}=R^{4}=H (\mathbf{x}).$

Окиснення N-карбамоїл-1,4-амінофенолів здійснювали оксидом срібла в хлороформі.

З метою виявлення особливостей будови N-карбамоїлпохідних виконано рентгеноструктурний аналіз хінонмоноіміну **6.150e**, молекулярну будову якого наведено на рисунку 6.23.



Рис.6.23. Структура N-карбамоїл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.150е** за даними РСА.

Валентний кут $C^{1}=N^{1}-C^{9}$ в сполуці **6.150е** становить 129.3 (1) град, що значно вище середнього значення в 124 град для багатьох хінонмоноімінів і близький до 130 град, анонсованих, як нижня межа прояву АСНЗ С=N. Кут між площинами хіноїдного циклу $C^{1}...C^{6}$ і сечовинного фрагменту (N¹, O², N², C⁹) становить 76.92(5) град. Про присутність стеричної напруги в фрагменті C=N-C в молекулі **6.150е** також можна судити за наявностю укорочених внутрішньо-молекулярних контактів $C^{9}...C^{8}$ (2.91 Å, сума вандерваальсових радіусів – 3.42 Å [431]) і $C^{9}...H^{8C}$ (2.69 Å, сума вандерваальсових радіусів – 2.87 Å [431]}.

На підставі вищевикладеного можна зробити висновок, що в молекулі хінонмоноіміну **6.150e** присутня стерична напруга в фрагменті C=N-X, а значить

слід було очікувати, що для хінонмоноіміну **6.150e** також можливі реакції приєднання спиртів за зв'язком C=N.

Експеримент показав, що як і у випадку інших N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів продукти приєднання спиртів за зв'язком C=N були отримані тільки для N-карбамоїлпохідного **6.150e**, що містить метильні групи в обох *орто*-положеннях по відношенню до імінного атому Карбону хіноїдного ядра (схема 6.31).

6.150e + Alk OH
$$\longrightarrow 0$$
 N^2H_2 Me
O AlkO
Me
6.151a,6 (6.31)

Alk=Me (a), Et (6)

Сполуки 6.151а, б циклізації не підлягають.

З метою пояснення такої різниці у поведінці циклогексенових структур на

Ph-N²H Me O MeO Me 6 151P

основі N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонімінів і N-карбамоїлпохідних в реакціях циклізації, виконана оптимізація геометричних параметрів сполук **6.151a** і **6.147в**. Згідно з **6.151в** результатами квантово-хімічних розрахунків в стійкій

конформації молекул **6.151а**, **6.151в** спостерігається просторове зближення групи N^2H_2 і подвійного зв'язку $C^2=C^3$ хіноїдного ядра (рисунок 6.24): відстань $N^2...C^2$ становить 3.340 в молекулі **6.151в** і 3.068 Å в молекулі **6.151в**. При цьому виникає донорно-акцепторна взаємодія між орбіталями $nN \rightarrow \pi(C^2=C^3)$, що може підвищувати ймовірність перебігу реакції циклізації. В разі сполуки **6.151в** енергія такої взаємодії складає 15.36 кДж/моль, що набагато більше, ніж для сполуки **6.151а** (2.99 кДж/моль). Ослаблення даної взаємодії в сполуці **6.151а** обумовлено збільшенням енергетичної цілини між відповідними орбіталями за рахунок значно більш високої енергії орбіталі nN в сполуці **6.151а**, ніж в сполуці **6.151в**, що пов'язано з наявністю у останнього фенільного замісника при атомі Нітрогену N².



Рис.6.24. Структура 1-(1-метокси-2,6-диметил-4-оксоциклогекса-2,5-дієніл)сечовини **6.151а** відповідно за даними квантово-хімічних розрахунків.

На підставі отриманих результатів можна припустити, що циклізації продуктів приєднання спиртів за зв'язком C=N до N-карбамоїлпохідних 1,4-бензохінонмоніміну має сприяти введення в групу CON²H арильних замісників, які знижують енергію орбіталі $\sigma^*(N^2-H)$.

6.5. Взаємодія з первинними ароматичними амінами

Становить інтерес реакція N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів з АСНЗ C=N з первинними ароматичними амінами, які зі звичайними N-арилсульфоніл-*пара*хінонімінами в багатьох випадках реагують за схемою 1,2-приєднання-елімінування (див. літ. огляд).

Навіть в разі N-арилсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімінів, для яких характерна реакція нуклеофільного заміщення атому Хлору, відбувається тільки реакція 1,2-приєднання-елімінування. Ймовірно, реакція N-арилсульфоніл-*пара*хінонімінів з ариламінами відбувається через проміжну стадію утворення сполуки хінолідної структури, як це передбачалося в роботі [179]. У відомих нам публікаціях проміжний продукт хінолідної структури не виділявся.

Детально вивчена реакція деяких алкіл- і хлорзаміщених в ядрі N-*пара*толілсульфоніл-1,4-бензохінонімінів з *пара*-толуїдином. Поряд з реакцією 1,2прієднання–елімінування, що є домінуючою, перебігають також реакції 1,4-приєднання, 6,3-приєднання і нуклеофільного заміщення атому Хлору в *орто*положенні до групи C=O [56].

Незвично реагують з первинними ароматичними амінами N-арилсульфоніл-2,3,6-трихлор-1,4-бензохіноніміни: відбувається послідовне нуклеофільне заміщення атомів Хлору спочатку в положенні 6, а потім в положенні 2. Реакції 1,2-приєднання–елімінування або 1,2-приєднання ні в одному з досліджених випадків не спостерігалися [139]

У зв'язку з вищевикладеним для N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4бензохінонімінів **6.152**, що мають активований зв'язок C=N, в реакції з ароматичними амінами можна було очікувати 1,2-приєднання-елімінування або нуклеофільне заміщення одного або декількох атомів Хлору.

У цій реакції з високим виходом виділені порівняно стійкі продукти хінолідної структури. Отже, реакція відбувається за схемою 1,2-приєднання (схема 6.32), що спостерігається вперше в реакції N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів з ароматичними

амінами. Тим самим нами вперше підтверджена запропонована раніше [179] схема реакції ароматичних амінів за участю сполук хінолідної структури.



6.152, X = H (**a**), C1 (**б**); **6.153**, X = H (**а**-**г**), CH₃ (**д**); Ar = 4-C1C₆H₄ (**a**), 4-BrC₆H₄ (**б**, **д**), 2,4-C1₂C₆H₃ (**в**), 2,4-Br₂C₆H₃ (**г**)

Аналогічно з ароматичними амінами реагує 3,5-диметил-N-*пара*-толілсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімін **6.154**, що володіє активованим зв'язком C=N. При цьому утворюються сполуки **6.155а,6** за умови, якщо хінонімін і ароматичний амін взяті в еквімолярних співвідношеннях. Реакцію проводили при кімнатній температурі в хлороформі або етилацетаті (схема 6.33).



 $Ar = 4-CH_{3}C_{6}H_{4}$ (**a**), $4-BrC_{6}H_{4}$ (**6**)

Якщо реакцію проводити в тих же умовах, але з 2,5-кратним надлишком ароматичного аміну, то спостерігається процес 1,2-приєднання-елімінування (схема 6.34). В разі 3,5-диметил-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохіноніміну **6.156** реакція відбувається тільки за схемою 1,2-прієднання—елімінування з кількісним утворенням сульфамідів і сполук **6.157а,6**, незалежно від співвідношення реагуючих компонентів (схема 6.34).



X = H (6.156, 6.157a), Cl (6.154, 6.1576)

Не встановлено чому в останніх двох випадках проміжна сполука хінолідної структури є нестійкою, в результаті чого відбувається реакція 1,2-приєднанняелімінування.

Незаміщений в ядрі N-фенілсульфоніл-1,4-нафтохінонімін реагує з первинними ароматичними амінами за схемою 1,4-приєднання, однак відповідний продукт не був виділений. Через участь в процесі окиснення однієї молекули вихідного хіноніміну утворювалася суміш N-фенілсульфоніл-2-ариламіно-1,4-нафтохіноніміну і 4-фенілсульфоніламідо-1-нафтолу [13, 179]. Відсутність реакції

1,2-приєднання-елімінування авторами роботи [179] пояснено стеричними перешкодами атаці ароматичним аміном за зв'язком C=N, пов'язаними з наявністю конденсованого ядра в нафтохіноніміні. Це пояснення суперечить отриманим нами даними, що показує, що два об'ємних замісники в *орто*-положенні до зв'язку C=N, навпаки, активують її і переважною стає реакція 1,2-приєднання.

Реакція заміщених в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з первинними ароматичними амінами раніше не досліджувалася. Описана реакція ряду 2-заміщених N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з морфоліном [147], яка відбувається за схемою нуклеофільного заміщення. В якості груп, що йдуть, були взяті: SO₂R, Cl, OCH₃, NHSO₂R, N(CH₃)₂, піперидил (NC₅H₁₀). Був запропонований механізм нуклеофільного заміщення. Легкість перебігу цього процесу, на думку авторів [147], обумовлена наявністю в молекулі нафтохінонімінів низьколежачих незаміщених молекулярних орбіталей, про що також свідчать низькі окисно-відновні потенціали нафтохінонімінів в порівнянні з відповідними бензохінонімінами. Вищевикладені теоретичні обґрунтування підтверджені експериментально [147].

Як і передбачалося на підставі даних роботи [147], N-арилсульфоніл-2-галоген-1,4-нафтохіноніміни з ароматичними амінами вступають тільки в реакцію нуклеофільного заміщення. Збільшення співвідношення ароматичний амін—хінонімін до 3:1, а також збільшення температури реакції не призводить до будь-яких змін – реакції 1,2-приєднання або 1,2-приєднання-елімінування не спостерігаються (схема 6.35).



6.158, **6.159**, X = H (a), CH_3 (**6**, B), Hlg=Cl (a, **6**), Br (b); **6.159**, X=H (a, **6**), CH_3 (b, r); Y=H (a, B), Br (**6**, r)

Для N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінів **6.160а,б**, що мають ACH3 C=N, в хлороформі при кімнатній температурі реакція з первинними ароматичними амінами відбувається за схемою 1,2-приєднання з утворенням порівняно стійких сполук хінолідної структури – 4-ариламіно-4-арилсульфоніламідо-2,3-дихлор-1,4-дигідронафталін-1-онів **6.161а–г**, що мають жовте забарвлення. Останні при плавленні червоніють. Якщо сполуки **6.161а–г** кип'ятити в хлороформі або етановій кислоті, то утворюються темно-червоні продукти реакції **6.162а–г**, в результаті відбувається C^4-C^2 міграція ариламіногрупи з одночасним нуклеофільним заміщенням атому Хлору в положенні 2 хіноїдного ядра

ариламіногрупою (схема 6.36). Аналогічна $C^4 - C^2$ міграція азидогрупи з одночасним нуклеофільним заміщенням атому Хлору спостерігалася в разі реакції N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів з азидною кислотою [371].



6.160, **6.161** = H (**a**), CH₃ (**б**); **6.162**, X = H (**a**,**б**), CH₃ (**b**,**г**); Y = Cl (**a**,**b**), Br (**б**,**г**)

N-Арилсульфоніл-2-ариламіно-3-хлор-1,4-нафтохіноніміни **6.162а**-г в реакцію з ароматичними амінами не вступають навіть при тривалому кип'ятінні в хлороформі.

Дуже відрізняється реакція N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонімінів **6.160а,б** з аніліном від інших первинних ароматичних амінів. В цьому випадку виділено N-феніл-2-феніламіно-3-хлор-1,4-нафтохінонімін **6.163**. Таким чином, спостерігаються два процеси: 1,2-приєднання з C^4-C^2 міграцією і подальше 1,2-приєднання ссхема 6.37).

Виділити проміжні сполуки не вдається при зменшенні кількості введеного в реакцію аніліну.

$$n-XC_{6}H_{4}SO_{2}-N$$

$$=O+2C_{6}H_{5}NH_{2}$$

$$C_{6}H_{5}-N$$

$$O+n-XC_{6}H_{4}NH_{2}+HCl$$

$$(6.37)$$

$$6.160a,6$$

 $X = H(a), CH_3(6)$

Незаміщений в ядрі N,N'-дифенілсульфоніл-1,4-бензохінондіімін з аніліном і *пара*-толуїдином реагує на першій стадії за схемою 1,2-прієднання—елімінування за обидвами зв'язками C=N, ймовірно, з утворенням проміжного продукту 1,4циклогексадієнової структури (подібно проміжній хінолідній структурі в разі хінонмоноіміну) [63, 172]. Продукт 1,2-приєднання—елімінування — N,N'-дифеніл-1,4-бензохінондіімін — в індивідуальному вигляді не був виділений. В якості кінцевих продуктів виділені: N,N'-дифеніл-2-феніламіно-1,4-бензохінондіімін, 1,2,4,5-тетрафеніламінобензол і N,N'-дифеніл-2,5-дифеніламіно-1,4-бензохінондіімін, які утворюються в результаті ряду послідовних процесів 1,4-приєднання і окиснення за рахунок дифенил-1,4-бензохінондііміну. Про це свідчить наявність в реакційному середовищі відновленої форми останнього [173, 175]. У разі N,N'-дифенілсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондііміну при взаємодії з аніліном не спостерігається ні реакції 1,2-приєднання-елімінування, ні реакції нуклеофільного заміщення атомів Хлору. Відбуваються реакції 1,6-приєднання, причому анілін приєднується *пара*-положенням [173, 175]. В разі *пара*-толуїдину, 2,4-диметиланіліну відбувається відновлення хінондііміну до відповідного *пара*-фенілендіаміну, а 2,4,6-трихлоранілін в реакцію не вступає [173, 175].

З метою отримання додаткових підтверджень того, що реакція N,N'-діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондіімінів з ароматичними амінами відбувається за схемою 1,6-приєднання, причому ароматичний амін приєднується *пара*-положенням, проведені реакції N,N'-ди-*пара*-толілсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондііміну **6.164б** з аніліном і заміщеними в ядрі анілінами. При цьому виявлено, що в разі первинних ароматичних амінів з вільним *пара*-положенням відбувається його приєднання цим положенням до бензохінондііміну за схемою 1,6приєднання (схема 6.38).



Дані робіт [173, 175] про те, що в разі взаємодії *пара*-заміщених анілінів з N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінами відбувається відновлення останніх не підтвердилися. Нами виділені продукти 1,2-приєднання за одним зв'язком C=N. Збільшення молярного співвідношення бензохінондіімін–ароматічний амін до 1:3 не призводить до будь-яких змін (схема 6.39), тобто 1,2-приєднання по другому зв'язку C=N не спостерігається.



6.164, X = H (**a**), CH₃ (**б**); **6.166**: X = H (**a**), CH₃ (**б**,**в**); Y = Br (**a**,**б**) Cl (**в**)

N-Тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохінонімін подібно іншим N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінам з АСНЗ С=N реагує з ароматичними амінами за схемою 1,2-приєднання-елімінування з утворенням N-арил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохінонімінів **6.168а,б** (схема 6.40).

281



 $Ar = 4-CH_3C_6H_4$ (**a**), $4-BrC_6H_4$ (**6**).

Ймовірно, процес відбувається через стадію утворення хінолідної структури за схемою 1,2-приєднання, проте остання є дуже нестійкою і піддається елімінуванню TsNH₂.

IЧ спектри сполук **6.168а,б** мають характерні смуги поглинання груп C=O, C=C і C=N хіноїдного ядра в областях 1640–1630, 1615–1610 і 1590–1580 см⁻¹ відповідно.

У спектрі ЯМР ¹Н сполуки **6.168а** є відповідні сигнали, що запропоновані структурі (δ , м.ч.): 6.63–7.13 д.д (4H, 4-CH₃C₆H₄), 2.34 (3H, 4-CH₃C₆H₄), 2.24 уш.с, 1.98 уш.д, 1.50 уш.с (12H, CH₃ в хіноїдному ядрі). Слід зазначити магнітну нееквівалентність протонів метильних груп в положеннях 3 і 5, 2 і 6 хіноїдного ядра, яка не спостерігається для N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохіноніміну **6.167**. Про наявність динамічного процесу *Z*,*E*-ізомеризації навколо атому Нітрогену в хіноїміні **6.168а** свідчать також розширені сигнали протонів метильних груп хіноїдного ядра.

6.6. Взаємодія з гідразинами

В роботах [22, 182] дійшли висновку, що напрямок реакції N-арилсульфоніл-1,4-хінонмоноімінів з гідразинами залежить від основності гідразину і співвідношення величин ОВП вихідних і кінцевих продуктів – реакція відбувається в напрямку утворення сполук, що мають більш низькі значення ОВП. Для Nарилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів, що мають більш високими ОВП, найбільш характерним є процес відновлення хіноніміну до відповідного амінофенолу, тоді як для N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів стає можливою реакція 1,2приєднання (див. розділ 1).

Раніше показано, що незаміщені в ядрі N-арилсульфоніл-*пара*-нафтохіноніміни реагують з тозилгідразином за схемою 1,2-приєднання з утворенням 4арилсульфоніламідо-4-*пара*-толілсульфоніл-1,4-дигідро-1-нафталінонів, які ізомеризуються на світлі в 2-*пара*-толілсульфоніл-4-арилсульфоніламідо-1-нафтоли [182] (схема 6.41).



2-Хлор(бром)-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни з тозилгідразином утворюють в якості кінцевого продукту 2-*пара*-толілсульфоніл-4-діазо-1,4-нафтохінон. При утворенні останнього повинен перебігати ряд послідовних перетворень, що включають на першій стадії процес приєднання молекули тозилгідразину за схемою 1,2-приєднання [198, 197] з утворенням нестійкої хінолідної структури, присутність якої зафіксувати в реакційній масі не вдається (схема 6.42).



2,3-Дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни **6.169**, мають в *орто*положенні до іміногрупи два об'ємних замісники і повинні володіти АСНЗ С=N, що, в свою чергу, повинно позначитися на їх хімічних властивостях.

Як показав експеримент, хіноніміни **6.169** реагують з тозилгідразином з утворенням стійких продуктів 1,2-приєднання за зв'язком C=N – 2,3-дихлор-4-арилсульфоніламідо-4-*пара*-толілсульфонілгідразидо-1,4-дигідро-1-нафталінонів **6.170а–в** (схема 6.43).



 $X = H(a), CH_3(6), Cl(B)$

Подальший ланцюжок перетворень, як в разі 2-галоген-N-арилсульфоніл-1,4нафтохінонімінів, для сполуки **6.169** з АСНЗ С=N не реалізується; таким чином, спостерігається стабілізація хінолідної структури **6.170**.

Проведена спроба ініціювати процес подальшого перетворення сполук **6.170**. При їх кип'ятінні в диметилсульфоксиді утворюється суміш продуктів, з якої виділити індивідуальні сполуки не вдалося. Однак вивчення реакційної маси методом ІЧ спектроскопії показало, що передбачуваний кінцевий продукт перетворення – 4-діазо-1,4-нафтохінон – не утворюється: в ІЧ спектрі реакційного розчину відсутне характерне для групи N₂ інтенсивне поглинання в області 2160 см⁻¹. Проведення реакції (схема 6.43) в різних розчинниках (етанолі, 2-пропанолі, хлороформі і чотирихлористому карбоні) незмінно призводить до утворення сполук **6.170**, що не піддаються окисненню Pb(OAC)₄ в киплячій етановій кислоті.

Характерною особливістю проведеної реакції в спиртах є відсутність в реакційній суміші продуктів приєднання молекули спирту, хоча в разі, коли реакція проводиться зі спиртами (див. підрозділ 6.4), швидкість приєднання молекули спирту порівняна зі швидкістю приєднання молекули тозилгідразину. Таким чином, можна констатувати значно більш високу хімічну спорідненість *пара*-тозилгідразину в порівнянні зі спиртами до 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів.

Раніше вивчення реакції 2-хлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів [194] і 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів [447] з ароїлгідразинами показало, що реакція відбувається за двома напрямками: нуклеофільного заміщення атому Хлору в положенні 2 хіноїдного ядра і 1,2-приєднання-елімінування.

Зважаючи на наявність АСНЗ С=N в хінонімінах **6.171в,г** (Y=C1) можна було очікувати збільшення відносного вмісту продукту реакції **6.173** в реакційній суміші, що складається зі сполук **6.172** і **6.173**. З цією метою проведено ряд реакцій (схема 6.44) з однаковими замісниками X і Z при варіюванні замісника Y в розчинниках різної полярності (CCl₄, CHCl₃ i EtOH) (таблиця Д.14).



6.171, X = H (**a**,**b**), CH₃ (**б**,**г**); Y = H (**a**,**б**), C1 (**b**,**г**); **6.172**, X = H (**a**,**б**,**д**,**e**), CH₃ (**b**,**г**,**ж**,3); Y = H (**a**,**г**), C1 (**д**-3); Z = H (**б**,**г**,**е**,3), C1 (**a**,**b**,**д**,**ж**); **6.173**, Y = H (**a**,**б**), C1 (**b**,**г**); Z = H (**б**,**г**), C1 (**a**,**b**)

Збільшення відносного виходу сполук **6.173** при переході від 2-хлор-Nарилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.171а,6** до 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4нафтохінонімінів **6.171в**, не спостерігається.

Це може бути пояснено високою іоністю зв'язку С-С1 в 2-хлор-Nарилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінах в порівнянні з такою для 2-хлорарилсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і діімінів, виявленою нами раніше в результаті вивчення спектрів ЯКР ³⁵С1 цих сполук [448]. Очевидно, в разі реакції з ароїлгідразинами 2-хлор- і 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів на напрямку реакції більшою мірою позначається висока іоність зв'язку С-С1 в положенні С², що сприяє нуклеофільному заміщенню атому Хлору, а не стерична напруженість зв'язку С=N, що сприяє реакції 1,2-приєднання або 1,2-приєднанняелімінування.

Заміщення другого атому Хлору в 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінах не спостерігалося навіть при двократному надлишку ароїлгідразину: за даними ЯКР ³⁵Cl зв'язок C³–Cl є значно менш полярним, ніж зв'язок C²–Cl [448].

У зв'язку з тим, що бензохіноніміни мають більш високий ОВП, ніж відповідні нафтохіноніміни, в результаті реакцій N-арил(метил,трифторметил)сульфонілпохідних 1,4-бензохінонмоноіміну **6.174а–р** з феніл-, 2,4-динітрофеніл- і етилгідразинами **6.175а–з** в етанолі, ацетонітрилі і етановій кислоти як при кип'ятінні, так і при кімнатній температурі, отримані відповідні N-арил(метил,трифторметил)сульфоніл-4-амінофеноли (**6.176а–р**) (схема 6.45), що є відновленими формами вихідних хінонмоноімінів, тобто відбувається звичайний окисно-відновний процес.

$$X-SO_{2}-N \xrightarrow{R^{2}}_{R^{3}} \xrightarrow{R^{1}}_{R^{4}} \xrightarrow{6.175a-B} \xrightarrow{X-SO_{2}-NH}_{R^{3}} \xrightarrow{R^{4}}_{R^{4}} \xrightarrow{6.175a-B} \xrightarrow{(6.45)}$$

6.174, 6.176, X = Ph(a,r, д, ж), 4-MeC₆H₄ (e, κ, μ, p), Me ($\delta, 3, J, o$), CF₃ (B, μ, M, Π); R¹ = R² = R³ = R⁴ = H (a-B), R² = R³ = R⁴ = H, R¹ = Me (r), R¹ = R³ = R⁴ = H, R² = Me (д), R³ = R⁴ = H, R¹ = R² = Me (e), R² = R⁴ = H, R¹ = R³ = Me (ж- μ), R² = R³ = H, R¹ = R³ = Me ($\kappa-m$), R¹ = R⁴ = H, R² = R³ = Me ($\mu-\Pi$), R² = R³ = H, R¹ = R⁴ = *i*-Pr (p); 6.175, Y = Et (a), Ph (δ), 2,4-(NO₂)₂C₆H₃ (B).

При взаємодії незаміщених в ядрі 1,4-бензохінонмоноімінів **6.174а–в** з ароїлгідразинами **6.177а–в** в етанолі або хлороформі при кімнатній температурі також відбувається їх відновлення до відповідних амінофенолів **6.176а–в** (схема 6.46), що відповідає даним роботи [198]. 1,4-Бензохінонмоноіміни з алкільними замісниками в хіноїдному ядрі **6.174г–т** реагують з ароїлгідразинами **6.177а–в** за схемою 1,2-приєднання-елімінування в етанолі, хлороформі або ацетонітрилі з утворенням відповідних ароїлгідразонів 1,4-бензохінонмоноіміну **6.178а–м** (схема 6.46). Поряд зі сполуками **6.178а–м** були виділені також арилсульфаміди **6.179а–в**, при цьому суміш сполук **6.1786** і **6.1796** розділити не вдалося.



6.174, X = Ph(c), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = t$ -Bu (c), X = 4-MeC₆H₄ (T), **6.178a**-m, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 = Me$, $R^1 = i$ -Pr, (T); **6.177,** Y = H (a), Cl (b), NO₂ (b); **6.178,** Y = H (b,3), Cl (d, κ), NO₂ (a, $\delta, \Gamma, e, \varkappa, \mu, \pi, m$); $R^2 = R^3 = R^4 = H$, $R^1 = Me$ (a), $R^1 = R^3 = R^4 = H$, $R^2 = Me$ (b), $R^3 = R^4 = H$, $R^1 = R^2 = Me$ (b), $R^2 = R^4 = H$, $R^1 = R^3 = Me$ (r, π), $R^1 = R^4 = H$, $R^2 = R^3 = Me$ (e), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = Me$ ($\kappa, 3$), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = R^4 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^3 = Me$, $R^1 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^3 = Me$, $R^1 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^3 = Me$, $R^3 = Me$, $R^1 = i$ -Pr (μ, κ), $R^2 = R^3 = H$, $R^3 = Me$

В результаті виконаного експерименту вперше отримано ароїлгідразон 3,5диметил-1,4-бензохінону **6.178е**, який містить замісники в обох *орто*-положеннях до імінного атому Карбону.

Раніше вважалося, що такі сполуки не можуть бути отримані через стеричні перешкоди: наявність двох замісників в *орто*-положеннях до імінного атому Карбону, однак, як показано в попередніх розділах, саме наявність об'ємних замісників в положеннях 3 і 5 хіноїдного ядра призводить до прояву АСНЗ С=N, що сприяє реакціям 1,2-приєднання і 1,2-приєднання-елімінування.

Слід зазначити, що отримані сполуки **6.178а**–**м** мають різну розчинність. Введення двох метильних груп в хіноїдне ядро сполук **6.178в**–з збільшує їх розчинність в апротонних розчинниках (хлороформ, хлористий метилен, ацетон) в порівнянні зі сполуками **6.178а,6**, що мають одну метильну групу в ядрі. Введення ізопропільної або *трет*-бутильної групи в положення 2 і 6 хіноїдного ядра сполук **6.178и–м** збільшує їх розчинність ще більше. Крім того, акцепторні замісники в *пара*-положенні ароматичного ядра знижують розчинність в апротонних розчинниках. Ми припускаємо, що це пов'язано з азо-гідразонною таутомерією в розчинах даних сполук [449].

З метою підтвердження даного припущення проведено квантово-хімічні розрахунки DFT/B3LYP з використанням базисного набору 6-31-G(d), були виконані оптимізації за всіма геометричними параметрами хінонгідразонних **H** і азоформ **O** ароїлгідразонів 1,4-бензохінонів **6.178ж,з,н** (схема 6.47), (таблиця 6.17).



 $Y = H, R = Me(3), Y = NO_2, R = Me(\mathbf{x}), Y = R = H(\mathbf{H}), Y = H, R = i-Pr(\mathbf{0}).$

Енергії хінонгідразонних Н і азоформ О ароїлгідразонів 1,4-бензохінонів

6.178әж,з,н,о	
$Y - \underbrace{C - C - NH - N}_{H} = \underbrace{K}_{R} = O \xrightarrow{R} Y - \underbrace{K}_{O} = O$	

Сполука	Y		E, a.o.	$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{O}) - \mathbf{E}(\mathbf{H})$		
		R	Хінонгідразонна форма (H)	Азоформа (O)	a.o.	кДж/моль
6.178н	Н	Η	-761,341322	-761,337894	0,003428	9,00
6.178ж	4-NO ₂	Me	-1044,492978	-1044,484833	0,008145	21,39
6.1783	Н	Me	-839,984944	-839,976010	0,008934	23,46
6.1780	Н	<i>i</i> -Pr	-997,239054	-997,228628	0,010426	27,38

Згідно з отриманими даними для всіх сполук хінонгідразонні форми Н мають меншу енергію [-1044.492978 (6.178ж), -839.984944 (6.1783), -761.341322 (6.178н), -997.239054 (**6.1780**) а.о.], ніж азоформи **О** [-1044.484833 (**6.178ж**), -839.976010 (6.1783), -761.337894 (6.178н), -997.228628 (6.1780) а.о.], причому, введення алкільних груп в хіноїдне ядро сполук 6.178ж, з, о веде до збільшення різниці енергій 23.46 форм $[\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{O}) - \mathbf{E}(\mathbf{H}),$ 21.39 (**6.178ж**). (6.1783).27.38 ланих (6.1780) кДж/моль], тобто хінонгідразонна форма Н енергетично стає ще більш вигідною, а її переважання сприяє кращій розчинності сполуки в апротонних розчинниках. Отримані результати знаходяться у відповідності з даними роботи [449] за процентним вмістом форм Н і О сполук 6.178н, о, згідно з якими процентний вміст хінонгідразонної форми сполуки 6.178н становить 87,5 ± 2,5, а сполуки 6.1780 — 98,1 \pm 0,2%. Слід також зазначити, що введення акцепторного замісника в *пара*-положення ароматичного кільця позначається на різниці даних енергій значно менше, ніж введення алкільних замісників в хіноїдне ядро. Отримані дані підтверджують наше припущення про те, що підвищення розчинності ароїлгідразонів 1,4-бензохінонів 6.178а-м в апротонних розчинниках зростає зі збільшенням процентного вмісту хінонгідразонної форми.

Спектри ЯМР ¹Н сполук **6.178а–м** також підтверджують отримані результати. В спектрах ЯМР ¹Н сполук **6.178а,б**, що містять один алкільний замісник в хіноїдному ядрі, більшість піків проявлялося у вигляді дуже розширених синглетів, що свідчить про наявність в розчинах даних сполук динамічного процесу взаємоперетворення форм

H і **O**, процентний вміст яких можна було визначити тільки за інтегральними значеннями інтенсивностей піків протонів груп NH і OH: в області δ 12.21–12.31 м.ч. присутній уширений синглет протону групи NH хінонгідразонної форми **H** і синглет протону групи OH азоформи **O** в області δ 11.03–11.96 м.ч. В спектрах сполук **6.178в–м** с двома алкільними замісниками в ядрі є присутнім тільки один синглет протону групи NH форми **H**. В IЧ спектрах сполук **6.178а–м** присутня смуга поглинання в області 3367–3435 см⁻¹, яка характерна для групи NH.

У зв'язку з тим, що спектри ЯМР ¹Н носять складний характер, для однозначного підтвердження структури одержаних гідразонів **6.178**, виконано РСА сполуки **6.178м** (рисунок 6.25).



Рис.6.25. Структура N-(5-ізопропіл-2-метил-4-оксоциклогекса-2,5-дієніліден)-4-нітробензоїлгідразиду **6.178м** за даними РСА

Таким чином встановлено, що гідразони 1,4-бензохінонмоноіміну можуть бути отримані в результаті реакції 1,2-приєднання-елімінування алкілзаміщених в хіноїдному ядрі N-сульфонілпохідних 1,4-бензохінонмоноіміну з ароїлгідразинами. Це обумовлено більш низьким значенням ОВП даних хінонмоноімінів в порівнянні з незаміщеними в ядрі N-сульфонілпохідними і меншою основністью ароїлгідразину в порівнянні з арил- і алкілгідразинами. При цьому природа розчинника та температурний режим не чинять істотного впливу на хід реакції. Отримані результати добре узгоджуються з даними роботи [448], згідно з якими підвищення ОВП вихідного хінонмоноіміну і основності гідразину сприяє перебігу окисно-відновного процесу.

Утворення ароїлгідразону 3,5-диметил-1,4-бензохінону **6.178е** з N-сульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів і 4-нітробензоїлгідразину може бути пояснено тільки наявністю ACH3 C=N в цих хінонімінах, що сприяє перебігу реакції за схемою 1,2приєднання-елімінування. Показано, що N-фенілсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензо-
хінонімін має значно вищий ОВП, ніж відповідний 2,5-диметил- і незаміщений хінонімін (див. розділ 6.9), а отже, повинен зазнавати тільки відновлення.

6.7. Взаємодія з азидною кислотою

Азидна кислота є нуклеофілом середньої жорсткості – займає проміжне положення між арилсульфіновими кислотами і хлороводнем [201]. По відношенню до N-заміщених *пара*-хінонімінів HN₃ поводиться в більшості випадків аналогічно хлористоводневій кислоті, тобто взаємодіє за схемою 1,4-приєднання. При наявності атомів Хлору в хіноїдному ядрі в активних положеннях поряд з 1,4-приєднанням спостерігається конкуруюче нуклеофільне заміщення атому Хлору азидогрупою (див. розділ 1). Факт відсутності реакції азидної кислоти з N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінами свідчить про відсутність інших напрямків реакції.

Зазвичай реакцію проводять з азидом натрію в етановій кислоті.

6.7.1. Реакція N-арилсульфоніл-*пара*-хінонмоно- і діімінів с азидною кислотою

Для виявлення відмінностей перебігу реакції HN₃ з N-арилсульфоніл-*пара*хінонмоно- і діімінами з і без ACH3 C=N нами детально досліджені реакції цих сполук без замісників і з різними замісниками в ядрі.

Незаміщені в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни **6.180а,б** з HN₃ реагують за схемою 1,4-приєднання з утворенням 2-азидо-4-арилсульфоніламідофенолів **6.181а,б**.

При кип'ятінні останніх в етановій кислоті вперше спостерігалася реакція внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення з виділенням молекули азоту і утворенням 2-аміно-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **6.182а,6** (схема 6.48):



Ar = Ph (**a**), 4-MeC₆H₄ (**6**)

В реакції N-арилсульфоніл-2-хлор-1,4-бензохінонімінів **6.183а,б** з HN₃ реалізується схема 1,4-приєднання і утворюються 2-азидо-4-арилсульфоніламідо-6хлорфеноли **6.184а,б** (схема 6.49). Нуклеофільного заміщення атому Хлору азидогрупою не спостерігалося – сполуки **6.184а,б** отримані з високим виходом. Продукти їх окиснення **6.185а,6** піддавалися нуклеофільному заміщенню атому Хлору з утворенням хінонімінів **6.187а,6** (схема 6.49).



Для N-арилсульфоніл-2,6-дихлор-1,4-бензохінонімінів **6.186а,6** спостерігається нуклеофільне заміщення одного атому Хлору азидогрупою з утворенням 2азидо-N-арилсульфоніл-6-хлор-1,4-бензохінонімінів **6.185а,6** (схема 6.49).

В разі N-арилсульфоніл-2,3,6-трихлор-1,4-бензохінонімінів **6.188а–в** спостерігається також нуклеофільне заміщення одного атому Хлору азидогрупою, причому нуклеофільному заміщенню піддається атом Хлору в положенні 6 хіноїдного ядра з утворенням 2-азидо-N-арилсульфоніл-5,6-дихлор-1,4-бензохінонмоноімінів **6.189а,б** (схема 6.50).



Ar = Ph (**a**), 4-MeC₆H₄ (**6**), 4-ClC₆H₄ (**B**)

При наявності в положеннях 2 і 6 N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів двох метильних груп (сполуки **6.190а–в**) взаємодії з HN₃ не спостерігається, що свідчить про відсутність інших напрямків в перебігу реакції (крім реакції 1,4-приєднання) для N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів без ACH3 C=N.

Для N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів **6.191а,б** з АСНЗ С=N можна було припустити, в першу чергу, можливість реакцій з HN₃ за схемою 1,2-приєднання, а також реакцій нуклеофільного заміщення.

Як показав експеримент, при кімнатній температурі відбувається тільки реакція за схемою 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної структури – 4азидо-4-арилсульфоніламідо-2,3,5,6-тетрахлор-2,5-циклогексен-1-онів **6.192а,6**, а при 90-100°С спостерігається тільки нуклеофільне заміщення обох атомів Хлору в орто-положенні відносно карбонільної групи 2,6-діазидо-Nз утворенням арилсульфоніл-3,5-дихлор-1,4-бензохінонімінів 6.194а,6 6.51). (схема Спроба реакції нуклеофільного заміщення одного проведення атому Хлору при використанні азиду натрію в нестачі не приводить до бажаного результату – в цьому випадку утворюються також сполуки **6.194а,6**, але з меншим виходом. Виявлено, що безбарвні сполуки хінолідної структури **6.192а,6** червоніють на світлі. В результаті їх кип'ятіння в бензолі були виділені 2-азидо-N-арилсульфоніл-3,5,6-трихлор-1,4-бензохіноніміни **6.193а,6** червоного кольору; спостерігалося виділення з реакційної маси хлороводню, ідентифікованого якісними реакціями.

Таким чином, нами вперше виявлена C⁴–C²-міграція азидогрупи з одночасним нуклеофільним заміщенням атому Хлору.

Раніше спостерігалася C^4-C^2 -міграція тозильної групи в 4-арилсульфоніламідо-4-*пара*-толілсульфоніл-1,4-дигідронафталінах з ізомеризацією останніх в 4арилсульфоніламідо-2-*пара*-толілсульфоніл-1-нафтоли [198]. При дії HN₃ на сполуки **6.193а,б** отримано сполуки, які є ідентичними продуктам реакції Nарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів з HN₃ при нагріванні, тобто спостерігається нуклеофільне заміщення другого атому Хлору в *орто*-положенні відносно карбонільної групи хіноніміну (схема 6.51).



При наявності в N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінах з АСНЗ С=N хоча б одного активного положення (*орто*-положення відносно карбонілу) при комнатній температурі спостерігається реакція 1,4-приєднання HN₃, як і в разі хінонімінів без АСНЗ С=N.

N-Арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміни **6.195а,б**, які зазнають ряду послідовних приєднань HN_3 і окиснення (сполуки **6.197а, 6.198а** в індивідуальному стані не виділені), призводять до 2,6-діазидо-N-арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів **6.199а,б** (схема 6.52). Останні отримані також з N-арилсульфоніл-3,5-диметил-2-хлор-1,4-бензохінонімінів **6.200а,б**, які на першій стадії приєднують молекулу HN_3 за схемою 1,4-приєднання, а отриманий продукт реакції **6.201а,б** після окиснення при підвищеній температурі піддається нуклеофільному заміщенню (схема 6.52)



Ar = Ph (**a**), 4-MeC₆H₄ (**6**)

N-Арилсульфоніл-3,5-диметил-2,6-дихлор-1,4-бензохіноніміни 6.203a,6 аналогічно N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінам 6.191a,6 при кімнатній температурі реагують з HN₃ за схемою 1,2-приєднання з утворенням нестійких хінолідів – 4-азидо-4-арилсульфоніламідо-3,5-диметил-2,6-дихлор-2,5-циклогексадієн-1-онів 6.204а, б, які перетворюються на світлі або при кип'ятінні в бензені в 2азидо-N-арилсульфоніл-3,5-диметил-6-хлор-1,4-бензохіноніміни 6.202а,6 в результаті С⁴-С²-міграції азидогрупи з нуклеофільним заміщенням атому Хлору. При відбувається нуклеофільне 90–100°C заміщення обох атомів Хлору В дихлорхінонімінах 6.203а, б з утворенням діазидохінонімінів 6.199а, б. Сполука 6.1996 при відновленні утворює діазидофенол 6.1986, що є додатковим доказом будови сполуки **6.199** (схема 6.53).



Ar = Ph (**a**), 4-MeC₆H₄ (**6**)

У зв'язку з тим, що для N,N'-дифенілсульфоніл-2-хлор-1,4-бензохінондііміну в реакції з HN₃ спостерігається два конкуруючих процеси (1,4-приєднання та нуклеофільне заміщення атому Хлору азидогрупою [200]), слід було з'ясувати, як відбувається реакція HN₃ з трихлор- і тетрахлорзаміщеними в ядрі *пара*-хінондіімінами.

Для N,N'-діарилсульфоніл-2,3,5-трихлор-1,4-бензохінондіімінів **6.205а,б**, що мають тільки один ACH3 C=N і до того ж мають одне вільне положення в хіноїдному ядрі, важко було очікувати з HN₃ реакції 1,2-приєднання. Як показав експеримент, реакція з HN₃ відбувається за схемою 1,4-приєднання з утворенням 2-азидо-1,4діарилсульфоніламідо-3,5,6-трихлорбензолів **6.206а,б**, які при окисненні утворюють 2азидо-N,N'-діарилсульфоніл-3,5,6-трихлор-1,4-бензохінондііміни **6.207а,б** (схема 6.54).



N,N'-Діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондііміни **6.208а–в** з двома ACH3 C=N взаємодіють при кімнатній температурі з однією молекулою HN₃ з утворенням продуктів 1,2-приєднання за одним зв'язком C=N – 4-азидо-4-арилсульфоніламідо-1-арилсульфоніліміно-2,3,5,6-тетрахлор-2,5-циклогексадієнів **6.209а–в**, і з двома молекулами HN₃ з утворенням продуктів 1,2-приєднання за двома зв'язками C=N – 1,4-діазидо-1,4-діарилсульфоніламідо-2,3,5,6-тетрахлор-2,5-циклогексадієнів **6.210а,б**. При тривалому кип'ятінні сполук **6.209а–в**, **6.210а,б** в етановій кислоті міграції азидогрупи не спостерігається – відбувається елімінування відповідно однієї або двох молекул HN₃ з утворенням хінондіімінів **6.208а–в** (схема 6.55).



$$Ar = Ph(\mathbf{a}), 4-MeC_{6}H_{4}(\mathbf{6}), 4-Cl_{6}H_{4}(\mathbf{B})$$

В літературі відсутні дані по реакціях N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів з HN₃, тому проведена реакція як для незаміщених, так і для заміщених в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів.

Незаміщені в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни **6.211а,6**, мають значно нижчі окисно-відновні потенціали, ніж N-арилсульфоніл-*пара*-бензохіноніміни, реагують з HN₃ в гарячій етановій кислоті за схемою 1,4-приєднання, проте продукти – 2-азидо-4-арилсульфоніламідо-1-нафтоли **6.212а,6** є нестійкими в умовах реакції і піддаються внутрішньо-молекулярному окисненню-відновленню з утворенням 2-аміно-4-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.213а,6** (схема 6.56).



 $Ar = Ph(a), 4-MeC_{6}H_{4}(6)$

N-Арилсульфоніл-2-хлор-1,4-нафтохіноніміни **6.214а,6** в реакції з HN₃ при нагріванні піддаються нуклеофільному заміщенню з утворенням 2-азидо-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.215а,6**. Останні були відновлені дитіонатом натрію в етановій кислоті з метою отримання 2-азидо-4-арилсульфоніламідо-1-нафтолів **6.212а,6** і доказу утворення їх в якості проміжних сполук в реакції незаміщених в ядрі N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.211а,6**. 2-Азидо-4-арилсульфоніламідо-1-варилсульфоніламідо-1-нафтоли **6.212а,6** при кип'ятінні в етановій кислоті перетворюються в 2-аміно-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни **6.213а,6** (схема 6.56).

Незважаючи на наявність АСНЗ С=N в N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4нафтохінонімінах **6.216а,б**, реакція з HN₃ відбувається аналогічно реакції з нафтохінонімінами **6.214а,б**, тобто за схемою нуклеофільного заміщення атому Хлору в *орто*-положенні відносно карбонільної групи (схема 6.57).



Ar = Ph (**a**), 4-MeC₆H₄ (**6**)

Азидна кислота приєднується до N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4бензохіноніміну **6.218** за схемою 1,2-приєднання. Отриманий продукт хінолідної структури – 4-азидо-4-тозиламідо-2,3,5,6-тетраметил-2,5-циклогексадієн-1-он **6.219** є нестійким і при нагріванні втрачає молекулу азидної кислоти з утворенням вихідного хіноніміну **6.218** (схема 6.58).



6.7.2. Реакція N-метил(трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з азидом натрію

Проведена реакція N-метил(трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.220а-ж, 6.221а-ж** з азидом натрію в різних умовах: в етановій кислоті при кімнатній температурі, в суміші хлороформу і етанової кислоти при кімнатній температурі і при охолодженні в атмосфері аргону (схема 6.59).



6.220, 6.222, 6.225, 6.227, 6.229, R=CH₃, **6.221, 6.223, 6.226, 6.228, 6.230,** R=CF₃; R¹=R²=R³=R⁴=H (a), R¹=R³=Me, R²=R⁴=H (c), R¹=*i*-Pr, R³=Me, R²=R⁴=H (c), R¹=Me, R³=*i*-Pr, R²=R⁴=H (c), R¹=R²=Me, R³=R⁴=H (c), R¹=R⁴=H, R²=R³=Me (c), R¹=R⁴=Me, R²=R³=H (c), R¹=R⁴=H (c), R⁴=R⁴=H (c), R⁴=R

При взаємодії незаміщеного в ядрі N-метилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну 6.220а з NaN₃ при кімнатній температурі в етановій кислоті з співвідношенням реагентів 1:1, 1:2 і 1:4 у всіх випадках отримано 2,6-діазидо-N-метилсульфоніл-4-амінофенол 6.222, причому зі збільшенням кількості азиду натрію швидкість реакції зростала, а виходи амінофенолу 6.222 залишалися незмінними – близько 40%. В разі N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів діазидозаміщені в ядрі N-арилсульфоніл-4-амінофеноли були отримані тільки при постадійному приєднанні двох молекул азиду натрію з окисненням проміжного продукту (див. розділ 6.7.1). З метою підтвердження будови отриманий продукт 6.222 був окиснений оксидом срібла (І) в хлороформі до 2,6-діазидо-N-метилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.224**. Аналогічно В даній реакції поводиться також N-трифторметилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін 6.221а, утворюючи 2,6-діазидо-N-трифторметилсульфоніл-4-амінофенол 6.223 з 45%-им виходом. Очевидно, даній реакції спочатку утворюються проміжні 2-азидо-N-В метил(трифторметил)сульфоніл-4-амінофеноли 6.225а, 6.226а, які окиснюються до 2азидо-N-метил(трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів 6.227а, 6.228а. Потім сполуки 6.227а, 6.228а вступають у взаємодію з другої молекулою азиду натрію, утворюючи продукти 6.222, 6.223 (схема 6.60). Для підтвердження цього проведені реакції хінонімінів 6.220a, 6.221a в суміші етанової кислоти і хлороформу при -10°С в середовищі аргону, що виключало можливість окиснення проміжних продуктів 6.225а, 6.226а киснем повітря. Отримані суміші сполук аналізувалися без перекристалізації за допомогою спектроскопії ЯМР ¹Н. При цьому в спектрах були ідентифіковані сигнали протонів N-метил(трифторметил)сульфоніл-4-амінофенолів 6.231a, 6.232a і сполук 6.222, 6.223 з співвідношенням 1:1. У спектрі ЯМР ¹⁹F суміші сполук 6.223 і 6.232а

спостерігаються два піки в області -76,04 і -76,75 м.ч. Очевидно, що окисниками на проміжній стадії в даній реакції виступають вихідні хіноніміни **6.220a**, **6.221a**, на користь чого свідчить також виходи кінцевих продуктів **6.222**, **6.223** – 40–45%.



6.220, 6.222, 6.225, 6.227, 6.231, R=CH₃, **6.221, 6.223, 6.226, 6.228, 6.232,** R=CF₃; $R^{1}=R^{2}=R^{3}=R^{4}=H$ (a), $R^{1}=R^{3}=Me$, $R^{2}=R^{4}=H$ (b), $R^{1}=Me$, $R^{3}=i-Pr$, $R^{2}=R^{4}=H$ (c).

Слід зазначити, що при проведенні реакцій сполук **6.220a**, **6.221a** з азидом натрію у всіх випадках розчин останнього додавали до розчинів хінонімінів **6.220a**, **6.221a**, при цьому в реакційній суміші постійно був присутнім надлишок хінонімінів **6.220a**, **6.221a**, які виступають окисниками сполук **6.225a**, **6.226a**. З метою запобігання окиснення сполук **6.225a**, **6.226a** вихідним хінонмоноіміном був змінений порядок змішування реагентів – до розчину азиду натрію в етановій кислоті повільно, по краплях додавали розчини хінонімінів **6.220a**, **6.221a**. У зв'язку з цим в реакційній суміші постійно зберігався надлишок азиду натрію і сполуки **6.225a**, **6.226a** не наражалися на подальше окиснення. В результаті вдалося виділити амінофеноли **6.225a**, **6.226a**.

Слід зазначити, що при взаємодії N-метил(трифторметил)сульфоніл-1,4бензохінонмоноімінів з роданідом калію і сульфінатами натрію в жодному випадку в ході реакції не відбувалося окиснення продукту приєднання нуклеофілу вихідним хіноніміном [123, 452–454]. Це може бути пов'язано з тим, що як сульфогрупа, так і ізотіоціанатна група є електроноакцепторами, що збільшує окисно-відновний і ускладнює потенціал хінонімінів окиснення проміжних продуктів, ЩО утворюються [56]. Азидо-група, на відміну від них, може проявляти позитивний або слабконегативний мезомерний ефект, вступаючи відповідно в р-л- або в л-лсупряження з ароматичним кільцем ($\delta_{\pi} = -0.08$) [205]. Це сприяє зниженню ОВП хінонімінів 6.227а, 6.228а в порівнянні з вихідними хінонімінами 6.220а, 6.221а і призводить до можливісті окиснення сполук 6.225а, 6.226а останніми.

При взаємодії 2,5-диметил-N-метилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.2206** з азидом натрію утворюється суміш 6-азидо-2,5-диметил-N-метилсульфоніл-4амінофенолу **6.2256** і 6 азидо-2,5-диметил-N-метилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.2276**, а в разі 2,5-диметил-N-трифторметилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.2216** вдалося виділити тільки відповідний 6-азидо-1,4бензохінонмоноімін **6.2286**, який утворювався протягом півгодини після початку реакції. При подальшому перемішуванні реакційної суміші розчин темнів, а в результаті реакції було виділено 2,5-диметил-6-азидо-1,4-бензохінон, що свідчить про перебіг гідролізу. При взаємодії хінонімінів **6.220в,г, 6.221в,г** з азидом натрію отримані суміші сполук **6.225в,г, 6.226в,г, 6.227в,г, 6.228в,г,** відповідно.

Суміші сполук **6.2256-г–6.228в,г** вдалося розділити багаторазовою перекристалізацією з водної етанової кислоти, суміші гексану і бензену (2:1) або за допомогою колонкової хроматографії на силікагелю (елюент – бензен). Сполуки **6.2276–г**, **6.228в,г** були також отримані зустрічним синтезом при окисненні сполук **6.2256–г**, **6.226в,г** свіжоприготованим оксидом срібла в хлороформі або хлористому метилені.

Проведення реакції хінонімінів **6.2206–г**, **6.2216–г** з азидом натрію в атмосфері аргону призвело до утворення сумішів сполук, які крім виділених раніше продуктів **6.2256–г – 6.2286–г** містили і 2,5-діалкілзаміщені N-метил(трифторметил)сульфоніл-4-амінофеноли **6.2316–г**, **6.2326–г**. Даний факт свідчить про проміжне окиснення сполук **6.2256–г**, **6.2266–г** вихідними хінонімінами **6.2206–г**, **6.2216–г** до хінонмоноімінів **6.2276–г**, **6.2286–г** (схема 6.60).

При кип'ятінні 2-азидо-N-арилсульфоніл-4-амінофенолів в етановій кислоті були виділені відповідні 2-аміно-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни (див. підрозділ 6.7.1). В результаті кип'ятіння амінофенолів **6.225в,г, 6.226в,г** як в етановій кислоті, так і в бензені також виділяються продукти внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення – хінонмоноіміни **6.229вг, 6.230в,г** (схема 6.59).

Взаємодія хінонімінів **6.220д,е, 6.221д,е** з азидом натрію призводить до утворення тільки відповідних 2-азидо-4-амінофенолів **6.225д,е, 6.226д,е**. Слід зазначити, що в розчинах як полярних, так і неполярних органічних розчинників, а також під дією світла 6-азидо-2,3-диметил-N-метил(трифторметил)сульфоніл-4-амінофеноли **6.225д, 6.226д** піддавалися внутрішньо-молекулярному окисненнювідновленню з виділенням азоту, причому сполука **6.225д** реагувала протягом декількох секунд, а речовина **6.226д** – протягом 2–3 діб. В результаті отримані відповідні хінонмоноіміни **6.229д, 6.230д**. Неодноразові спроби виділити в індивідуальному вигляді 2-амінозаміщений хінонімін **6.229д** успіхом не увінчалися, цю сполуку було ідентифіковано за допомогою ЯМР ¹Н спектроскопії в суміші зі сполукою **6.225**д.

N-Метил(трифторметил)сульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни **6.220ж**, **6.221ж** з азидом натрію утворюють суміші сполук, які відповідно даним ІЧ спектроскопії, не містять азидо-групу.

N-Метил(трифторметил)сульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміни **6.220е**, **6.221е**, що мають АСНЗ С=N, але мають вільні положення 2 і 6 хіноїдного ядра, з азидною кислотою реагують тільки за схемою1,4-приєднання. Продуктів реакції 1,2-приєднання не виявляється.

З метою порівняння реакційної здатності N-арилсульфоніл- і N-метил-(трифторметил)сульфонілзаміщених хінонмоноімінів проведені реакції 2,5- і 2,3диметилпохідних хінонмоноімінів **6.233а,6** з азидом натрію (схема 6.61).



Y=H, $R^{1}=R^{3}=Me$, $R^{2}=H$ (a), Y=Me, $R^{1}=R^{2}=Me$, $R^{3}=H$ (6)

Як і 2,5-діалкіл-N-метил(трифторметил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни **6.2206-г**, **6.2216-г**, N-фенілсульфоніл-2,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімін **6.233a** в реакції з азидом натрію дає суміш продуктів **6.234a і 6.235a**. При взаємодії N-(4-метилфеніл)сульфоніл-2,3-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.233б** з азидом натрію утворюється стійкий при зберіганні 6-аміно-N-(4-метилфеніл)сульфоніл-2,3-диметил-4-амінофенол **6.234б**, який легко окиснюється біхроматом натрію в етановій кислоті до відповідного 6-азидо-1,4-бензохінонмоноіміну **6.2356**. Тобто заміна алкільної групи на арильну біля атому Сульфуру істотно не позначається на ході даної реакції.

Таким чином, в результаті експерименту встановлено, що на першій стадії реакції до хіноніміну приєднується молекула азидною кислоти, а потім, в залежності від ОВП хіноніміну і умов реакції, відбувається окиснення отриманого моноазидозаміщеного продукту вихідним хіноніміном і приєднання другої молекули нуклеофілу. Але на підставі експериментальних даних неможливо встановити, що є початковим актом перебігу реакції приєднання HN₃ до хінонмоноіміну – протонування атому Нітрогену або приєднання азид-аніону. В роботі [455] був запропонований механізм взаємодії 1,4-нафтохінону з HN₃, відповідно до якого спочатку до хінону приєднується азид-аніон, а потім вже відбувається ароматизація циклу. З іншого боку, встановлено, що в реакціях нуклеофільного приєднання, зокрема при гідрогалогенуванні N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів спочатку відбувається протонування атому Нітрогену, а потім приєднання аніону нуклеофілу – галогену [397].

З метою з'ясування механізму реакції приєднання азиду натрію до хінонмоноімінів проведено квантово-хімічні розрахунки. Для незаміщених в хіноїдному ядрі хінонмоноімінів **6.220a**, **6.221a**, **6.237** методом DFT (B3LYP) з використанням базисного набору 6-31+G(d) були виконані оптимізації за всіма геометричними параметрами вихідних хінонмоноімінів і можливих перехідних станів **П**, **P** і **C**, які можуть утворюватися в реакції з азидом натрію (схема 6.62), причому перехідний стан **C** є загальним для обох механізмів реакції. Енергії структур **П**, **P** і **C** для сполук **6.220a**, **6.221a**, **6.237** наведені в таблиці 6.18.

Таблиця 6.18

Перехідний	Енергія, а.о.		
стан	6.220a	6.221a	6.237
Π	-1342,602714	-1640,298900	-1534,355226
Р	-1342,846841	-1640,590947	-1534,596125
С	-1342,812051	-1640,525521	-1534,554440

Енергії перехідних станів П, Р і С для сполук 6.220а, 6.221а, 6.237

Аналіз результатів розрахунків показує, що енергія перехідного стану **П** значно перевищує енергію перехідного стану **P**, при цьому різниця енергій **П** і **P** становить 640,96 (6.220a), 766,77 (6.221a) і 632,48 кДж/моль (6.237), а енергія перехідного стану **C** є значно нижчою за енергію перехідного стану **П** [різниця енергій **П** і **C** становить 549,61 (6.220a), 595,00 (6.221a) і 523,04 кДж/моль (6.237)] і є трохи вищою за енергію перехідного стану **P** [різниця енергій **P** і **C** становить 91,34 (6.220a), 171,78 (6.221a) і 109,44 кДж/моль (6.237)]. На підставі цього можна припустити, що при взаємодії хінонмоноімінів з азидом натрію спочатку відбувається приєднання азид-аніону до хінонмоноіміну з утворенням перехідного стану **P**, а потім протонування атому Нітрогену хіноніміну з подальшим переходом через перехідний стан **C** в кінцеву речовину 6.225а, 6.226а, 6.237.



X=Me (6.220a, 6.225a), CF₃ (6.221a, 6.226a), Ph (6.237, 6.238)

Як вже зазначалося вище, в результаті кип'ятіння амінофенолів **6.226в**–д, **6.227в–д, 6.234а,б** в етановій кислоті і бензені були отримані відповідні хінонмоноіміни **6.229в–д, 6.230в–д, 6.236а,б**, що утворюються в результаті внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення. В роботі [455] був запропонований механізм даного процесу для 2-азидо-1,4-дигідроксинафталіну, отриманого при взаємодії нафтохінону з NaN₃, за участю протону етановіої кислоти. У цій же роботі зазначено, що для аналогічного продукту 1,4-бензохінону внутрішньо-молекулярне окиснення-відновлення відбувається за такою ж схемою, незважаючи на те, що реакція проводилася в апротонному розчиннику в атмосфері аргону [455, 456].

У зв'язку з тим, що внутрішньо-молекулярне окиснення-відновлення амінофенолів **6.225в-д**, **6.226в-д**, **6.234а**,**б** спостерігалося як в етановій кислоті, так і в апротонному розчиннику, передбачається, що дана реакція відбувається за механізмом, представленим на схемі 6.63. Протон гідроксильної групи 2-азидо-4амінофенолу **6.225в-д**, **6.226в-д**, **6.234а**,**б** переходить до негативно зарядженого атому Нітрогену азидо-групи з утворенням проміжних резонансних структур **Ф** і **X**. В результаті переходу азидо-групи в іміно-групу і виділення азоту утворюється *орто*-хіноїдна структура **Ц**, яка вже, в свою чергу, перетворюється в кінцевий *пара*хінонмоноімін **6.229в–д**, **6.230в–д**, **6.236а**,**б**.



Встановлено, що *орто*- і *пара*-хіноїдні структури можуть переходити одна в одну, але *пара*-хіноїдна структура є енергетично більш вигідною і стабільною в порівнянні з *орто*-хіноїдною, що доведено значеннями окисно-відновних потенціалів [455]. Наприклад, для 1,4-бензохінону E₀ становить 0,699 B, а для 1,2-бензохінону – 0,792 B [457]. На підставі цього можна припустити, що в розчинах виділених нами сполук **6.229в–д, 6.230в–д, 6.236а,б** також може бути присутньою невелика кількість *орто*-хіноїдної структури **Ц**. Так, розчини N-арилсульфоніл-2-арилсульфоніламідо-1,4-бензохіноннономінів при додаванні розчину лугу змінюють своє забарвлення в інтервалах pH 2,9–4,1 [458], що пояснюється утворенням мезомерного іону.

З метою перевірки даного припущення до спиртових розчинів сполук 6.229в–д, 6.230в–д, 6.236а,6 додавали розчин лугу, що призводило до переходу забарвлення з рожевого або фіолетового в глибоко темно-синє. Даний факт є підтвердженням того, що, як і в випадку N-арилсульфоніл-2-арилсульфонамідо-1,4бензохінонмоноімінів, в розчинах 6.229в–д, 6.230в–д, 6.236а,6 є присутнім мезомерний іон Ч, який є перехідною структурою в таутомерних перетвореннях між *пара-* 6.229в-д, 6.230в-д, 6.236а,6 і *орто*-хіноїдними Ц структурами (схема 6.64). Це може слугувати додатковим підтвердженням перебігу процесу внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення через структуру Ц (схема 6.64).



6.7.3. Реакція N-ацил-, N-[N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-1,4бензохінонмоноімінів с азидною кислотою

Досліджено реакцію азидної кислоти з N-ароїл(ацетил)- і N-[N-арилсульфонілбенз(метил)імідоїл]-1,4-бензохінонмоноімінами.

N-Ароїл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни **6.239а–в**, як і N-сульфоніл-3,5диметил-1,4-бензохіноніміни, реагують з HN₃ за схемою 1,4-приєднання з утворенням N-ароїл-3,5-диметил-2-азидо-4-амінофенолів **6.240а–в** (схема 6.65), хоча можна було очікувати 1,2-приєднання в зв'язку з наявністью ACH3 C=N.



Послідовним окисненням і приєднанням HN₃ в якості кінцевого продукту процесу отримано N-4-толуїл-2,6-діазидо-3,5-диметил-1,4-бензохінонімін **6.243**, який далі з HN₃ не реагує

N-Арилсульфоніл-2,6-діазидо-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміни можуть бути отримані з N-арилсульфоніл-3,5-диметил-2-хлор-1,4-бензохінонімінів. Перша стадія являє собою приєднання молекули HN₃ за схемою 1,4, а отримана речовина після окиснення піддається реакції нуклеофільного заміщення.

В разі N-бензоїл-3,5-диметил-2-хлор-1,4-бензохіноніміну **6.244** має місце тільки одне приєднання молекули HN₃ за схемою 1,4. Нуклеофільного заміщення атому Хлору в N-бензоїл-6-азидо-3,5-диметил-2-хлор-1,4-бензохіноніміні **6.246**, отриманому окисненням N-бензоїл-6-азидо-3,5-диметил-2-хлор-4-амінофенолу **6.245**, не спостерігається ні за яких умов (схема 6.66).



N-Ароїл-2,6-диметил-1,4-бензохіноніміни з HN_3 не реагують, отже реакція Nароїл-1,4-бензохінонімінів з HN_3 , як і в випадку N-сульфоніл-1,4-бензохінонімінів, є регіоспецифічною і відбувається тільки за схемою 1,4-приєднання. При взаємодії N-ароїл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів **6.247а–в** з HN₃ як при кімнатній температурі, так і при нагріванні, отримано єдиний продукт – 2,6діазидо-3,5-дихлор-1,4-хінон **6.248** (схема 6.67).

 $R = Ph(a), 4-MeC_6H_4(6), 3-MeC_6H_4(B)$

Ймовірно, на першій стадії реакція відбувається за схемою 1,2-приєднання в зв'язку з наявністю ACH3 C=N з утворенням хінолідної структури і подальшою міграцією $C^4 - C^2$ азидогрупи з одночасним нуклеофільним заміщенням атому Хлору, що було показано в підрозділі 6.7.1. Потім таким же чином відбувається нуклеофільне заміщення другого атому Хлору з утворенням N-ароїл-2,6-діазидо-3,5-дихлор-1,4-бензохіноніміну, який під дією вологи повітря гідролізується.

При зменшенні кількості введеної в реакцію HN_3 також отримано 2,6-діазидо-3,5-дихлор-1,4-бензохінон **6.248**, але з меншим виходом, і залишається вихідний хінонімін **6.247**, який не прореагував, таким чином виділити продукти проміжних стадій не вдається.

Тільки в одному випадку отримано стійкий продукт хінолідної структури при взаємодії HN₃ з N-ацетил-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноіміном **6.249** – 4-азидо-4-ацетамідо-2,3,5,6-тетрахлор-2,5-циклогексадієн-1-он **6.250** (схема 6.68), що ще раз підтверджує висловлене припущення про початковий процес 1,2-приєднання HN₃ в реакції з N-ацил-1,4-бензохіноніміними.



3,5-Диметил-N-[N-арилсульфонілбенз(метил)імідоїл]-1,4-бензохіноніміни 6.251а,6, які зазнали ряд послідовних приєднань HN₃ і окиснень продуктів приєднання утворення сполук 6.252-6.254, призводять до N-[N-арилсульфонілбензчерез (метил)імідоїл-2,6-діазидо-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів 6.255а,б (схема 6.69). Спроба отримати сполуку 6.255а зустрічним синтезом з N-(N-фенілсульфонілбензімідоїл)-3,5-диметил-2-хлор-1,4-бензохіноніміну 6.256, як це було показано для Nарилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів (див. розділ 6.7.1), не увінчалася успіхом. N-Арилсульфоніл-2,6-діазидо-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміни Nбули отримані 3 арилсульфоніл-3,5-диметил-2-хлор-1,4-бензохінонімінів, які першій стадії на

приєднують молекулу HN₃ за схемою 1,4-приєднання, а отриманий продукт після окиснення при підвищеній температурі піддається реакції нуклеофільного заміщення.



Ar = Ph (a), 4-MeC₆H₄ ($\mathbf{\delta}$); R = Ph (a), Me ($\mathbf{\delta}$).

Бензохінонімін **6.256** на першій стадії також приєднує молекулу HN_3 за схемою 1,4-приєднання з утворенням продукту **6.257**. Однак після окиснення останнього до бензохіноніміну **6.258** атом Хлору не піддавався нуклеофільному заміщенню в реакції з HN_3 (див.схему 6.69).

Цей факт, а також нереакційноспроможність HN₃ з N-[N-арилсульфонілбенз-(метил)імідоїл]-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінами, N-[N-арилсульфонілбенз-(метил)імідоїл]-2,6-дихлор-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінами і N-[N-арилсульфонілбенз(метил)імідоїл]-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінами, свідчить про те, що N-[Nарилсульфонілбенз(метил)імідоїл]-1,4-бензохіноніміни, будучи структурними аналогами N-ароїл-1,4-бензохінонімінів (див. розділ 6.3), є близькими до останніх за хімічними властивостями, але значно відрізняються від N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів.

На підставі виконаних експериментів в підрозділах 6.7.1-6.7.3 можна зробити висновок про те, що для того, щоб N-заміщені *пара*-хіноніміни, що мають ACH3 C=N, взаємодіяли з HN₃ за схемою 1,2-приєднання, необхідне виконання ще однієї умови, а саме: активні положення в хінонімінах (в бензохінонмоноімінах це положення 2 і 6 хіноїдного ядра) повинні бути зайняті алкільними замісниками або атомами галогенів.

6.7.4. Реакція N-арил(бензиліден, фенокси) ацетил-1, 4-бензохінонмоноімінів з азидною кислотою

N-Арил(бензиліден,фенокси)ацетил-1,4-бензохінонмоноіміни є аналогами Nацетил-1,4-бензохінонмоноімінів (атом Н в групі CH₃ заміщений на арил-, бензиліден- або фенокси-групу).

N-Бензиліденацетил(6.259а–в)-, N-фенілацетил(6.260а–в)- і N-феноксіацетил (6.261а–в)-1,4-бензохінонмоноіміни з різними алкільними замісниками в хіноїдному

ядрі синтезовані з відповідних 4-амінофенолів шляхом окиснення останніх тетраацетатом свинцю в етановій кислоті [159].

Передбачалося, що по відношенню до HN₃ хіноніміни **6.253а–в – 6.261а–в** будуть вести себе аналогічно N-ацетил-, N-ароїл- і N-[N-арилсульфоніларил(метил)-імідоїл]-1,4-бензохінонімінам.

Реакцією N-арил(фенокси,бензиліден)ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів **6.259а–в** – **6.261а–в** з азидом натрію проводили в етановій кислоті з співвідношенням вихідних реагентів 1:2 протягом 1–2 год. В результаті отримано 2-азидо-N-арил(фенок-си,бензиліден)ацетил-4-амінофеноли **6.262а–в** – **6.264а–в** (схема 6.70). В разі хінонмоноімінів **6.259а,б, 6.260а,б, 6.261а–в** в реакційній суміші були присутні також продукти відновлення вихідних хінонмоноімінів.



6.259, 6.262=Ph-CH=CH-; **6.260, 6.263**, X=Ph-CH₂; **6.261, 6.264**, X=Ph-O-CH₂; R^3 =H, R^1 = R^2 =Me (a); R^2 =H, R^1 = R^3 =Me (b); R^1 =H, R^2 = R^3 =Me (b).

Спроби отримати продукти внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення 2-азидо-N-арил(фенокси,бензиліден)ацетиламінофенолів **6.262а–в – 6.264а–в**, що отримані раніше для похідних N-арил(алкіл)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів, виявилися невдалими. Після кип'ятіння сполук **6.262а–в – 6.264а–в** в етановій кислоті з розчину були виділені тільки вихідні 2-азидо-N-арил(фенокси,бензиліден)ацетиламінофеноли, що раніше спостерігалося для 2-азидо-N-ароїламінофенолів [123]. Відсутність внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення обумовлено, ймовірно, високим окисно-відновним потенціалом N-арил(фенокси,бензиліден)ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів і їх похідних.

Таким чином, в результаті реакції хінонмоноімінів **6.259а–в–6.261а–в** з азидом натрію отримані тільки продукти 1,4-приєднання.

I знову таки, N-арил(фенокси,бензиліден)ацетил-1,4-бензохіноніміни, що мають ACH3 (C=N) **6.259в–6.261в**, приєднують HN₃ не за схемою 1,2-приєднання, а за схемою 1,4-прієднання в зв'язку з тим, що положення 2 і 6 в хіноїдному ядрі є вільними.

У зв'язку з тим, що механізм взаємодії N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінів раніше не був встановлений, за допомогою квантово-хімічних розрахунків розглянуті різні шляхи перебігу даної реакції з метою виявлення найбільш ймовірного.

Так як реакція проводилася в етановій кислоті, то спочатку вирішувалося питання про будову реагуючої частки нуклеофілу. Азидна кислота має pK_a 4.59,

близький до рК_а етанової кислоти (4.75) [462], тому в системі «азид натрію – етанова кислота» можна було очікувати присутність не тільки азид-аніону, а й нейтральної молекули азидною кислоти. Згідно з квантово-хімічними розрахунками константа рівноваги процесу

$$CH_3COOH + N_3 \implies HN_3 + CH_3COOH^-$$
,

яка розрахована за рівнянням Гіббса [382], складає 5.2 • 10⁻⁶, тобто найбільш ймовірною атакуючою часткою є азид-аніон.

Аналіз літературних даних показує, що першим етапом реакції нуклеофілу і хінонмоноіміну може бути 1) протонування хіномоноіміну за атомом Оксигену або Нітрогену, 2) приєднання аніону нуклеофілу до нейтральної молекули хінонмоноіміну, 3) утворення аніон-радикальної частки хінонмоноіміну.

З метою виявлення найбільш ймовірного шляху перебігу реакції з азидом натрію виконані оптимізації можливих перехідних станів Ш, Щ, Э і Ю, які відповідають даним напрямкам реакції на прикладі модельного N-фенілацетил-1,4бензохінонмоноіміну **6.260**г (схема 6.71). Аналіз отриманих даних показує, що на першому етапі реакції найбільш ймовірним є безпосереднє приєднання азид-іону до нейтральної молекулі вихідного хінонмоноіміну з утворенням інтермедіату Э, так як енергія системи, що включає інтермедіат Э і аніони N_3^- і АсО⁻, є найменшою (див. схему 6.71). На другому етапі реакції відбувається приєднання протону до атому Нітрогену з утворенням інтермедіату **Я**, а потім відбувається остаточна ароматизація циклу з утворенням продукту 1,4-приєднання **6.265**.

Таким чином, на підставі виконаного дослідження встановлено, що реакція Nацил-1,4-бензохінонмоноімінів з азидом натрію відбувається через приєднання азиданіону до нейтральної молекули хінонмоноіміну, протонування аніону хіноніміну за атомом Нітрогену з подальшою ароматизацією даного інтермедіату з утворенням продукту 1,4-приєднання.



6.7.5. Взаємодія N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з азидною кислотою

Досліджено взаємодію N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.266–6.273** з азидом натрію (схема 6.72). Реакції проводили в етановій кислоті з співвідношенням реагентів 1:2. Згідно даним ЯМР ¹Н, ІЧ спектроскопії і елементного аналізу встановлено, що в реакції хінонмоноімінів **6.266–6.273** з азидом натрію утворюються продукти 1,4-приєднання 2-азидо-4-(ариламінокарбоніл)-амінофеноли **6.274–6.280**. В разі N-ариламінокарбоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів **6.273а,6** виділені тільки відновлені форми даних хінонімінів – N-ариламінокарбоніл-2,6-диметил-4-амінофеноли.



6.266, 6.274, $R^{1}=R^{2}=R^{3}=R^{4}=H$, **6.267, 6.275,** $R^{1}=Me$, $R^{2}=R^{3}=R^{4}=H$, **6.268, 6.276,** $R^{1}=R^{2}=Me$, $R^{3}=R^{4}=H$, **6.269, 6.277,** $R^{1}=R^{3}=Me$, $R^{2}=R^{4}=H$, **6.270, 6.278,** $R^{1}=i$ -Pr, $R^{3}=Me$, $R^{2}=R^{4}=H$, **6.271, 6.279,** $R^{1}=Me$, $R^{3}=i$ -Pr, $R^{2}=R^{4}=H$, **6.272, 6.280,** $R^{1}=R^{4}=H$, $R^{2}=R^{3}=Me$, **6.273,** $R^{1}=R^{4}=Me$, $R^{2}=R^{3}=H$; Y=Ph (a), 4-Me-C₆H₄ (**6**), 3-Me-C₆H₄ (**B**), 3-Cl-C₆H₄ (**r**).

Ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміни, що мають АСНЗ С=N, також приєднують HN₃ за схемою 1,4, з огляду на наявність вільних *орто*-положень до карбонілу хіноїдного ядра.

Слід зазначити, що майже у всіх випадках серед продуктів реакції були присутні відновлені форми вихідних хінонмоноімінів. У більшості випадків 2-азидо-4-(ариламінокарбоніл)амінофеноли **6.274–6.280** були виділені в індивідуальному вигляді, але в разі 2,5-діалкілзаміщених хінонмоноімінів **6.269–6.271** розділити суміші продуктів, що утворюються, не вдалося.

З метою додаткового підтвердження будови продуктів реакції, 2-азидоамінофеноли **6.276a**, **6.2776** було окиснено тетраацетатом свинцю в етановій кислоті до відповідних 2-азидо-N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.281a**, **6.2826** (схема 6.73). Так як 2-азидоамінофенол **6.2776** в індивідуальному вигляді виділити не вдалося, то після окиснення і перекристалізації в суміші також містилися 2 сполуки – 2-азидо-N-4-толіламінокарбоніл-2,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімін **6.2826** і вихідний хінонмоноімін **6.2776**, розділити які теж не вдалося

6.276a, 6.2776
$$\xrightarrow{[O]} V_{-NH} \xrightarrow{(C-N)} V_{R^3 N_3}$$

6.281a, 6.2826 (6.73)

6.281 $R^{1}=R^{2}=Me$, $R^{3}=R^{4}=H$; **6.282** $R^{1}=R^{3}=Me$, $R^{2}=R^{4}=H$; Y=Ph (a), 4-Me-C₆H₄ (**6**)

Як показано раніше, нагрівання продуктів 1,4-приєднання азиду натрію до Nзаміщених 1,4-бензохінонмоноімінів – N-заміщених 2-азидо-4-амінофенолів в етановій кислоті призводить до внутрішньо-молекулярного окисно-відновного процесу і утворенню N-заміщених 2-аміно-1,4-бензохінонімінів. В разі N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонімінів навіть при тривалому кип'ятінні 2-азидо-4-(ариламінокарбоніл)амінофенолів 6.274-6.280 в етановій кислоті реакція внутрішньо-молеокиснення-відновлення, ЩО € характерною кулярного для N-арилсульфонілпохідних, не перебігає. В результаті були виділені вихідні 2-азидо-4-(ариламінокарбоніл)амінофеноли 6.274–6.280. Даний факт може свідчити про більш високі значеннях ОВП останніх в порівнянні з N-арилсульфонілпохідними.

Раніше показано, що взаємодія N-арилсульфоніл-3,5-диметил-2,6-дихлор-(2,3,5,6-тетрахлор)-1,4-бензохінонмоноімінів, що мають АСНЗ С=N, з азидом натрію може перебігати за двома напрямками: при кімнатній температурі відбувається 1,2-приєднання азидогрупи, а потім можлива C^2-C^4 міграція групи N₃ з одночасною заміною атому галогену в положенні 2 хіноїдного ядра на азидогрупу; при нагріванні відбувається нуклеофільне заміщення обох атомів галогену в положеннях 2 і 6 хіноїдного ядра на азидогрупу. У продовження дослідження реакційної здатності 1,4-бензохінонімінів зі стерично утрудненим атомом Нітрогену проведена реакція N-ариламінокарбоніл-3,5-диметил-2,6-дихлор-1,4-бензохінонмоноімінів **6.283а,6** з азидом натрію (схема 6.74) в етановій кислоті з співвідношенням реагентів 1:2 при кімнатній температурі. В результаті отримані N-ариламінокарбоніл-2,6-діазидо-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни **6.284а,6**.

Будова продуктів реакції свідчить про те, що для N-ариламінокарбонілпохідних процес нуклеофільного заміщення атомів Хлору в положеннях 2 і 6 хіноїдного ядра на азидо-групу є переважнішим, ніж 1,2-приєднання, хоча процес може перебігати через проміжну стадію утворення сполук хінолідної структури за схемою 1,2-приєднання.



$$Y = Ph(a), 4-Me-C_6H_4(6)$$

Таким чином, встановлено, що N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміни, що мають хоча б одне вільне *орто*-положення по відношенню до карбонільного атому Карбону, взаємодіють з азидом натрію регіоспецифічно за схемою 1,4-приєднання з утворенням 2-азидо-4-(ариламінокарбоніл)амінофенолів, які не схильні до реакції внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення. Реакція N-ариламінокарбоніл-3,5-диметил-2,6-дихлор-1,4-бензохінонмоноімінів з азидом натрію відбувається за механізмом нуклеофільного заміщення атомів Хлору на групу N₃ з утворенням N-ариламінокарбоніл-2,6-діазидо-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів, що може бути обумовлено меншою активністю АСНЗ С=N в порівнянні з N-сульфонілпохідними.

6.8. Взаємодія з діалкілфосфітами і фосфінітами

В даний час відомо, що реакція N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів з діалкілфосфітами може перебігати за чотирма напрямками (схема 6.75).

В окремих випадках в реакційних масах було виявлено до чотирьох ізомерних продуктів фосфорилювання [256].



Сполуки **6.286**, тобто продукти 1,4-приєднання, утворюються переважно з Nарилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **6.285** в разі Y=H, X=H, C1 при будь-яких Alк в (A1kO)₂POH. У багатьох випадках, і в першу чергу, якщо в хіноіміні **6.285**, X=Y=C1 утворюються продукти 6,1-приєднання **6.287**. Сполуки **6.288** в результаті реакції 6,3приєднання утворюються тільки в окремих випадках (в сполуці **6.285**, X=Y=C1). А сполуки 1,2-приєднання хінолідної структури **6.289** утворюються тільки в разі реакції діїзопропілфосфіту з хінонімінами **6.285** (X=Y=C1) [256].

Найактивнішим у реакціях з хінонімінами є діїзопропілфосфіт, він же є найменш кислим. Отже, з огляду також на стеричний фактор (2 атоми Хлору в положеннях 2 і 6 хіноїдного ядра), передбачалося, що діїзопропілфосфіт не протонує молекулу хіноніміну, і в цьому випадку спостерігається порівняно рідкісний напрямок перебігу реакції хінонімінів – 1,2-приєднання з утворенням хінолідної структури **6.289**.

Для більш кислих алкілфосфітів (A1k=CH₃, C₂H₅ і ін.) процес починається з протонування, і, з урахуванням багатьох інших факторів, фосфорорганічний фрагмент входить в положення 2 або 3 хіноїдного ядра або приєднується за атомом Нітрогену [256]. Таким чином, реакція N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів з діалкілфосфітами є дуже чутливою як до природи діалкілфосфіту, так і до природи хіноніміну.

Для 2,3,5,6-тетрахлор-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **6.288а,6** можна було припустити, що реакція з будь-якими діалкілфосфітами буде перебігати за схемою 1,2-приєднання з утворенням хінолідної структури через наявність активованого стерично напруженого зв'язку C=N в хінонімінах **6.288а,6**. Однак реакція 1,2-приєднання

спостерігається лише в разі діізопропілфосфіту з утворенням 2,3,5,6-тетрахлор-N-*пара*толілсульфоніламідо-N-діалкілфосфорил-2,5-циклогексадієн-1-ону **6.2916**. В разі діетилфосфіту спостерігається два конкуруючих процеси: 6,1-приєднання з утворенням діалкіл-N-арилсульфоніл-N-2,3,5,6-тетрахлор-4-гідроксифеніламідофосфатів **6.292** і 2,3,5,6-тетрахлор-4 арилсульфоніламідофенолів **6.293** (схема 6.76).



Останнє добре узгоджується з отриманими експериментальними даними за реакцією діалкілфосфітів з N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінами **6.294** [258–260, 463, 464] (схема 6.77).



Встановлено, що реакція хіноніміну **6.294** (Х=Н) з діалкілфосфітами відбувається з утворенням двох продуктів фосфорилювання: за схемою 1,4приєднання (сполуки **6.295**) і за схемою 1,6-приєднання (сполуки **6.296**), частіше з переважанням продукту 1,4-приєднання. Також відбувається конкуруючий окисновідновний процес з утворенням сполуки **6.297**, що пояснюється більш високими значеннями окисно-відновних потенціалів для *пара*-хінондіімінів в порівнянні з відповідними *пара*-хінонмоноімінами [56].

В разі 2,3,5,6-тетрахлор-N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів **6.294** (X=C1) через дуже високе значення окисно-відновного потенціалу хінондіімінів спостерігається тільки окисно-відновний процес, крім реакції з діізопропілфосфітом. В останньому випадку поряд з продуктом відновлення виділено продукт 1,6-приєднання [259].

Для N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **6.298а,6** з АСНЗ С=N, що мають порівняно низькі окисно-відновні потенціали [56], з діалкілфосфітами

відбувається характерна для цих хінонімінів реакція 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної структури – 3,5-диметил-2,6-дихлор-4-арилсульфоніламідо-4діалкоксифосфорил-2,5-циклогексадієн-1-онів **6.299а–в** (схема 6.78).



6.298, X = H (a), Cl (**6**); **6.299**, X = H (a), Cl (**6**,**B**); Alk = C₂H₅ (**a**,**6**), *u*₃o-C₃H₇ (**B**)

Раніше показано [262, 263], що реакція N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів **6.300** (X=H, Cl, Y=H) з діалкілфосфітами відбувається за двома напрямками: за схемою 1,2-приєднання з утворенням хінолідної структури **6.301** та за схемою 6,1-приедання з утворенням сполуки **6.302** (схема 6.79). У всіх досліджених випадках спостерігався переважний перебіг реакції за схемою 1,2приєднання [263].



6.300, $Ar = C_6H_5$ (**a**,**6**), 4-CH₃C₆H₄ (**b**,**r**), 4-ClC₆H₄ (**d**), X = H (**a**), Cl (**6**,**d**); Y = H (**a**-**b**), Cl (**r**,**d**); **6.301**, **6.302**, $Ar = C_6H_5$ (**a**-**r**), 4-CH₃C₆H₄ (**d**-**ж**), 4-ClC₆H₄ (**3**,**u**), X = H (**a**,**6**), Cl (**b**-**u**); Y = H (**a**-**e**), Cl (**ж**-**u**); Alk = C₂H₅ (**a**,**B**,**3**), C₄H₉ (**6**,-**r**), ClCH₂CH₂ (**d**), CF₂CH₂ (**e**), *i*30-C₃H₇ (**ж**), CH₃ (**u**)

Для 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів **6.300г,д**, що мають АСНЗ С=N, очікувалася зміна співвідношення продуктів **6.301:6.302** в бік збільшення вмісту продуктів хінолідної структури **6.301** або відсутність конкуруючого процесу 6,1-приєднання.

Проведене дослідження реакційних мас хінонімінів **6.300а**–д з діалкілфосфітами методом спектроскопії ЯМР ³¹Р–{¹H} показало, що наявність АСНЗ С=N в нафтохінонімінах значно змінює співвідношення продуктів **6.301:6.302** в бік збільшення продуктів хінолідної структури **6.301**. У таблиці Д.15 наведено співвідношення продуктів реакції N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів з АСНЗ С=N і без такої з діалкілфосфітами.

Продукти реакції N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів, без замісника в ядрі **6.300а** і з атомом Хлору в положенні 2 хіноїдного ядра **6.300б**, з діал-

кілфосфітами описані в роботі [263]. Характеристики продуктів реакції, що мають хінолідну будову, — 2,3-дихлор-4-арилсульфоніламідо-4-діалкоксифосфорил-1,4дигідронафталін-1-онів **6.301ж–и**, що отримані при взаємодії 2,3-дихлор-Nарилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів **6.300г,д** з діалкілфосфатами, наведені в таблиці А.29. Продукти приєднання фосфорного фрагменту за атомом Нітрогену сполуки **6.302ж–и** – з реакційної маси не виділялися. Сполуку **6.302ж** отримано за реакцією 2,3-дихлор-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноіміну **6.300г** з триметилсилілдіїзопропілфосфітом [263].

Для вивчення реакції N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів з діарилфосфористою кислотою обрано біс(*пара*-диметиламінофеніл)фосфонит для полегшення інтерпретації спектрів ЯМР ¹Н продуктів реакції.

Реакцію N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів з біс(*пара*-диметиламінофеніл)фосфінітом проводили в бензені: до гарячого розчину хіноніміну в бензені при розмішуванні додавали нагрітий до кипіння розчин біс(*пара*-диметиламінофеніл)фосфініту в бензені.

N-*n*-Толілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни **6.305а,б** з біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінітом реагують тільки за схемою 1,4-приєднання з утворенням 2-[біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінато]-4-*n*-толілсульфоніламідофенолів **6.306а,б** (схема 6.80).



X = H(a), Cl(b)

Таким чином, на відміну від реакції з діалкілфосфітами, реакція з біс(*n*диметиламінофеніл)фосфінітом є регіоспецифічною.

При наявності двох замісників в положеннях 2 і 6 N-*пара*-толілсульфоніл-1,4бензохіноніміну **6.285** (X=Y=Cl) реакція відбувається за схемою 6,1-приєднання з утворенням одного продукту реакції – біс(*n*-диметиламінофеніл)-N-*n*-толілсульфоніл-N-4-гідрокси-3,5-дихлорфеніл)амідофосфінату **6.307** (схема 6.81).



Так як в реакції N-арилсульфоніл-*n*-хінонімінів часто утворюються суміші продуктів, то ми отримали спектри ЯМР³¹Р–[¹H] вихідного біс(*n*-диметил-

313

амінофеніл)фосфініту (δ_p 21.33 м.ч.) і продукту його окиснення – біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінату (δ_p 27.31 м.ч.) – з метою контролю за вмістом цих продуктів в суміші. Як показали експерименти, вихідний біс(*n*-диметил-амінофеніл)фосфініт ні в одному з розглянутих випадків не було виявлено, а біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінат був виявлений в тих випадках, коли поряд з фосфорилюванням спостерігався конкуруючий окисно-відновний процес, характерний для N-арилсульфоніл-*n*хінонімінів з високими окисно-відновними потенціалами.

В разі 2,3,5,6-тетрахлор-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.290a** в спектрі ЯМР ³¹P–[¹H] виявлено 3 сигнали δ_p Р 40.76, 33.75, і 27.31 м.ч. Згідно інтегральної кривої співвідношення фосфорорганічних продуктів складає 2:2:1, перший сигнал відповідає продукту 1,2-приєднання, котрий має хінолідну структуру. В його ІЧ спектрі присутня інтенсивна смуга поглинання при 1688 см⁻¹, характерна для групи С=О хінолідної структури, тобто отримано 2,3,5,6-тетрахлор-4-фенілсульфоніламідо-4-біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінато-2,5-циклогексадієн-1-он **6.308**. Другий сигнал в спектрі ЯМР ³¹P–[¹H] відповідає продукту 6,1-приєднання – біс(*n*-диметиламінофеніл-N-(4-гідрокси-2,3,5,6-тетрахлорфеніл)-амідофосфінату **6.309**, і, нарешті, третій сигнал – продукту окиснення біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінату **6.310**, що свідчить про перебіг конкуруючого окисно-відновного процесу з утворенням також 2,3,5,6-тетрахлор-4-фенілсульфоніламідофенолу **6.293a** (схема 6.82).

Утворення сполуки хінолідної структури **6.308**, тобто наявність процесу 1,2приєднання добре узгоджується з наявністю АСНЗ С=N в разі двох об'ємних замісників в *орто*-положенні до імінного атому Карбону хіноніміну.



З метою вивчення впливу наявності АСНЗ С=N в N-арилсульфоніл-*n*-хінонімінах на напрямок перебігу процесу, проведена реакція біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфініту з 3,5-диметил(**6.311**г)- і 2,6-диметил(**6.311**д)-N-*n*-толілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінами. Для хіноніміну **6.311**г, що має АСНЗ С=N, очікувався перебіг реакції тільки за схемою 1,2-приєднання, а для хіноніміну **6.311**д, котрий не має АСНЗ С=N, – як за схемою 1,2-приєднання, так і за схемою 6,1-приєднання.

Як показав експеримент, хінонімін **6.311г** приєднує біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфініт тільки за схемою 1,4-приєднання (схема 6.83) з утворенням сполуки **6.312**, а хінонімін **6.311**д приєднує біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфініт тільки за схемою 6,1приєднання з утворенням сполуки **6.313** (схема 6.84).



Очевидно, приєднання фосфорного фрагменту в хіноїдне ядро термодинамічно значно вигідніше, ніж утворення хінолідної структури: при 1,2-приєднанні повинна утворитися стерично напружена структура через значні об'єми двох груп n-(CH₃)₂NC₆H₄ в біс(n-диметиламінофеніл)фосфініті, що спостерігається при моделюванні шуканої хінолідної структури на прецизійних атомно-молекулярних моделях «Tartu Models», так само як і в разі хіноніміну **6.311**д, де також реалізується не 1,2-приєднання з утворенням сполуки хінолідної структури, а 6,1-приєднання (приєднання фосфорного фрагменту до атому Нітрогену є стерично вигіднішим).

N-*n*-Толілсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімін **6.314** з біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінітом реагує тільки за схемою 1,4-приєднання з утворенням 2-[біс(*n*диметиламінофеніл)фосфінато]-4-толілсульфоніламідо-1-нафтолу **6.315** (схема 6.85).



Такий напрям реакції пояснюється тією ж причиною, що і в разі реакції з хіноніміном **6.311г**.

2-Хлор-N-*n*-толілсульфоніл-1,4-нафтохінонімін **6.316** в реакції з біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінітом утворює суміш трьох фосфорильованих продуктів: біс(*пара*-диметиламінофеніл)-N-*пара*-толілсульфоніл-N-3-хлор-4-гідрокси-1-нафтиламідофосфінату **6.317**, 4-*пара*-толілсульфоніламідо-4-[біс(*пара*-диметиламінофенілфосфінато]-2-хлор-1,4-дигідронафталін-1-ону **6.318** і 2-хлор-3-[біс(*пара*-диметиламінофеніл)фосфінато]-4-*пара*-толілсульфоніламідо-1-нафтолу **6.319** (схема 6.86) в співвідношенні 6:3:1, згідно з інтегральною кривою в спектрі ЯМР ³¹Р–[¹H].

Напрямок реакції і співвідношення продуктів фосфорилювання добре узгоджуються з вищенаведеними обґрунтуваннями. В даному випадку наявність замісника в активному *орто*-положенні нафтохінонмоноіміну **6.316** призводить до того, що стає можливою, в першу чергу, реакція 6,1-приєднання – найбільш поширена реакція в разі зайнятих активних положень в хіноніміні; реалізується також 1,2приєднання, яке не було можливим в разі вільного *орто*-положення, і тільки в незначній мірі реалізується 6,3-приєднання, яке спостерігалося лише в окремих випадках реакції N-арилсульфоніл-*пара*-бензохінонмоноімінів **6.285** з діалкілфосфітами [258]. Сполуки **6.317** і **6.319** в індивідуальному вигляді не були виділені.



2,3-Дихлор-N-*пара*-толілсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімін **6.320** з біс(*пара*диметиламінофеніл)фосфінітом реагує тільки за схемою 6,1-приєднання з утворенням біс(*пара*-диметиламінофеніл)-N-*пара*-толілсульфоніл-N-4-гідрокси-2,3дихлор-1-нафтиламідофосфінату **6.321** (схема 6.87).



Таким чином, при наявності замісників в положеннях 2 і 3 хіноїдного ядра відбувається приєднання фосфорного фрагменту за Нітрогеном, а реакція 1,2-при-

єднання не реалізується, хоча, згідно виявленому нами ефекту ACH3 C=N в хінонімінах з об'ємними замісниками в обох *орто*-положеннях до імінного атому Карбону, має переважно перебігати 1,2-приєднання з утворенням хінолідної структури.

В реакції біс(*пара*-диметиламінофеніл)фосфініту з N,N'-ди-(*пара*-толілсульфоніл)-1,4-бензохінондііміном **6.294** (X=H) поряд з фосфорилюванням за схемою 1,4-приєднання спостерігається окисно-відновний процес з утворенням сполук **6.297** і **6.310** (схема 6.88).



Так як 2,3,5,6-тетрахлор-N,N'-ди-(*пара*-толілсульфоніл)-1,4-бензохінондіімін **6.294** (X=Cl) має значно більш високий окисно-відновний потенціал, ніж *пара*хінондіімін **6.294** (X=H), то має перебігати тільки окисно-відновний процес, що і підтверджується експериментальним шляхом.

6.9. Окисно-відновні потенциали *пара*-хінонімінів з АСНЗ С=N

Окисно-відновний потенціал (ОВП), що характеризує константу рівноваги реакції, в результаті якої хіноїдна структура переходить в бензоїдну, є дуже важливою фізичної характеристикою для оцінки реакційної здатності хіноїдних сполук [56].

Можна було очікувати значні відмінності в значеннях ОВП N-арилсульфоніл-1,4-хінонімінів з АСНЗ С=N від таких для хінонімінів без АСНЗ С=N, а також значну різницю в їх поведінці в електродних процесах.

В якості об'єктів дослідження нами обрано 2,6-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4бензохінонімін **6.323** і 3,5-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонімін **6.325**. Для визначення ОВП досліджувалися система **6.323–6.324** (схема 6.89) і система **6.325–6.326** (схема 6.90), тобто окиснені і відновлені форми відповідних хінонімінів.



Дослідження цих систем в діапазоні pH=0-5.74 показало, що їх електрохімічна поведінка дуже різниться. Вольтамперограми цих сполук представлені на рисунку 6.26. При скануванні потенціалу в досить широкому діапазоні значень на кожній кривій реєструється по дві пари пов'язаних піків окиснення-відновлення. При цьому пара піків хіноніміну (QI) відповідає його електрохімічним перетворенням, а пара піків (Q) – перетворенням продукту його гідролізу – хінону. Як видно з рис.6.26а, система 6.323-6.324 конвертується оборотно. Піки QI_a і QI_к є симетричними за формою і мають однакові площі. Незворотність (різниця потенціалів піків QI_a і QI_k) не перевищує 15-45 мВ у всьому дослідженому інтервалі. Значення нормального окисно-відновного потенціалу при pH = 0 (E°) дорівнює 0.748 ± 0.003 B, що відповідає очікуваному (для незаміщеного в положеннях 2 і 6 хіноніміну $E^{\circ} = 0.875$ В, а для 2-метилзаміщеної сполуки Е° = 0.817 В [289]). В процесі циклювання хінонімін 6.323 піддається гідролізу, що проявляється у вигляді пари піків оборотного окиснення-відновлення 2,6-диметил-1,4-бензохінону. Продуктом гідролізу хіноніміну **6.323** є 2,6-диметил-1,4-бензохінон з Е°= 0.587 в [465]. Сполука **6.323** сильно гідролізує в сильнокислих розчинах і є відносно стійкою при рН = 1.5-5.74.



Рис. 6.26. Циклічні вольтамперограми хінонімінів 6.323, 6.325

- a 2,6-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонімін **6.323** pH = 1.50; m = 2.2x10⁻⁹ моль/см²; r = 1 мB/c;
- б 3,5-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонімін **6.325** pH = 1.49; m = 2.2×10^{-9} моль/см²; r = 1 мB/c;
- QI піки редокс-перетворень хіноніміну;
- Q піки редокс-перетворень хінону.

Зовсім інша картина спостерігається в разі системи **6.325–6.326**. Як видно з рисунка 6.26 (б), електрохімічні перетворення хіноніміну перебігають з великим ступенем незворотності. Піки окиснення і відновлення є несиметричними за формою і помітно розсунутими за потенціалом. Незворотність процесу становить 140–180 мВ при pH < 3.5 і зменшується до 43 мВ при pH = 5.74. При цьому окиснена форма (сполука **6.325**) практично повністю гідролізує до 2,6-диметил-1,4-бензохінону вже в першому циклі. Тому пік QI_к є дуже малим за величиною і має нечітку форму. Така картина спостерігалася у всьому дослідженому інтервалі pH. Це визначило порівняно велику помилку вимірювання величини нормального потенціалу: $E^{\circ} = 0.912 \pm 0.011$ В. При цьому потенціал процесу окиснення реакції (схема 6.80) при pH = 0 становить 0.971 В, а для процесу відновлення відповідно 0.829 В. Представлені на рисунку 6.27 pH-потенціал діаграми систем **6.323–6.324 і 6.325–6.326**, а також продукту гідролізу хінонімінів представляють собою прямі з нахилом -58 мВ на одиницю pH, що вказує на участь в редокс-процесі двох протонів і двох електронів і підтверджує правильність схем реакцій 6.89 і 6.90.





- 1-3,5-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонімін 6.325;
- 2-2,6-диметил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонімін 6.323;
- 3-2,6-диметил-1,4-бензохінон.

Порівняльний рентгеноструктурний аналіз N-заміщених *пара*-хінонімінів без і з двома замісниками в *орто*-положеннях до карбонільного атому Карбону показує, що наявність двох замісників (3,5-Me₂, 3,5-Cl₂, 3,5-Br₂) (див. підрозділ 6.11) призводить до значного збільшення валентного кута C=N–S і/або виходу атомів N і S з площини хіноїдного ядра і порушення планарності хіноїдного ядра. Ці дані вказують на істотне супряження між атомом Нітрогену і Сульфуру (nN-dS–взаємодія). Таке явище може бути задовільно пояснено тим, що близько розташовані метильні групи в хіноніміні **6.325** виводять вільну пару електронів Нітрогену з площини хіноїдного циклу і Нітроген набуває гібридизацію, близьку до *sp*. У розчинах хінонімін **6.325** піддається швидкої в шкалі часу ЯМР *Z,E*-ізомеризації, при цьому великий внесок надає перехідний лінійний стан, в якому атом Нітрогену є *sp*-гібридним, в результаті протони групи CH₃ і протони хіноїдного ядра H² і H⁶ стають магнітно еквівалентними (див. розділ 6.3).

Сукупність цих явищ призводить до підвищення електрофільності хіноїдного ядра і, як наслідок, до підвищення окисно-відновного потенціалу і реакційної здатності в процесах приєднання нуклеофілів, так як реакційною часткою в цих реакціях є протонована форма хіноніміну. Незворотність піків окиснення хіноніміну 6.325 з АСНЗ С=N пов'язана з тим, що в широкому діапазоні рН має місце суттєва частка протонованої форми хіноніміну, яка активно атакується нуклеофільними компонентами розчину в напрямку, перпендикулярному хіноїдному циклу. Характер продукту, що утворюється, обумовлюється, як зазвичай, атакою нуклеофілом атому Карбону С² хіноїдного ядра в *орто*-положенні до групи С=О (реакція 1,4-приєднання) або атому Карбону C^4 іміногрупи (реакція 1,2-приєднання або 1,2-приєднання-елімінування). Так як атака імінного атому Карбону призводить до утворення тетраедричного стану, в якому за рахунок *sp*³-гібридного Карбону знижуються стеричні труднощі, то для таких сполук реакції 1,2-приєднання або 1,2приєднання-елімінування є переважними, що і спостерігається в експерименті (гідролиз окисненої форми до відповідного бензохінону, а це є реакцією 1,2приєднання-елімінування). Сильна незворотність процесів окиснення-відновлення для системи 6.325-6.326 пов'язана з тим, що електрофільним центром при їх окисненні є Оксиген гідроксильної групи (О-Н кислота), а в системі 6.323-6.324 -Нітроген сульфоніламідогрупи (N-H кислота). При відновленні ж у всіх випадках нуклеофільним центром є Нітроген. Таким чином, для систем 6.325-6.326 процеси окиснення і відновлення перебігають через різні перехідні стани, що і дає таку істотну різницю в положенні піків.

6.10. Характерні особливості мас-спектрів N-арилсульфоніл-*пара*хінонмоно- і діімінів

Специфічною особливістю мас-спектрів хінонів є істотне збільшення інтенсивності піків іонів $[M+2]^{+}$ в порівнянні з очікуваним в розрахунку на природну поширеність ізотопів [469].

Інтенсивність піків $[M+2]^{+*}$ залежить від умов зняття мас-спектрів і від природи хінону. Піки іонів $[M+2]^{+*}$ стають найбільш інтенсивними, якщо масспектрометр містить адсорбовану на металевих поверхнях воду і при переході від *пара*-хінонів до *орто*-хінонів. Ймовірно, під дією вологи хінони відновлюються [469]. Для *орто*-хінонів величини окисно-відновних потенціалів є значно вищими, ніж для відповідних *пара*-хінонів, при цьому схильність до відновлення *орто*хінонів теж є значно вищою. Ось чому для *орто*-хінонів в деяких випадках присутні в мас-спектрах тільки піки іонів $[M+2]^{+*}$ і відсутні піки молекулярних іонів.

У мас-спектрах як *пара*-хінонів, так і *орто*-хінонів піки іонів [M+1]⁺ не виявлено.

Вивчено мас-спектри незаміщених в ядрі N,N'-діарилсульфоніл-1,4бензохінондіімінів **6.327а–в**, а також мас-спектри заміщених в ядрі N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів **6.327г–н**, N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **6.328а–п** і N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.329а–м**. Мас-спектри всіх досліджених сполук отримані при енергії іонізуючих електронів 70 еВ і 12 або 20 еВ.



 $Ar = C_6H_5$ (в,д,з,л,н), Ar= $C_6H_5(a, \Gamma, \mathcal{K}, \kappa)$, $Ar = C_6H_5$ (а,в,е,ж,л), 4-CH₃C₆H₄ (а,г,е,и,о), 4-ClC₆H₄ 4-CH₃C₆H₄ (б,г,з,и), 4-CH₃C₆H₄ (б,д,л,м), 4-ClC₆H₄ (д,к,м); X=Cl (а,б), (б,ж,к,м,п); X=Cl (а-г,з-к, 4-ClC₆H₄ (в,е,з,и,н); Х=Н Br (в-д,л,м), C₆H₅SO₂ (е,з), н-п), Br (д-ж,л,м); Y=H (а,б), Cl (а-в, и-л), Y=H (а-е), Br 4-CH₃C₆H₄SO₂ (ж,и,к); (в,г,з-к, н-п), Br (д-ж,л,м); (ж,з,к,л), Cl (и,м,н); Z=H Y=H (а-к), Br (л,м), $Z=H(a-x), Cl(3-\kappa, H-\Pi),$ (а-з), Cl (и,м,н), Br (к,л) Z=H (а-з), Cl (и,м,н), Br (к,л) Br (л,м); Q=H (a-м), Cl (H- Π)

Для незаміщених в хіноїдному ядрі N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів **6.327а–в** в мас-спектрах тільки при енергії іонізуючих електронів 12 еВ присутні малоінтенсивні піки молекулярних іонів (таблиця И.1). Піки іонів $[M+2]^{+}$ є інтенсивними, а в разі сполуки **6.3276** при 12 еВ пік іонів $[M+2]^{+}$ є максимальним в спектрі (див.табл.И.1). У мас-спектрах N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів також виявлені піки іонів $[M+2]^{++}$ [467], на відміну від мас-спектрів N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів, в яких їх немає [468], що добре узгоджується з величинами окисновідновних потенціалів (ОВП) N-заміщених *пара*-хінонімінів. Приєднання двох атомів Гідрогену до молекулярного іону N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів **6.327а–в**, що мають найбільш високий ОВП, є більш вираженим процесом, ніж для незаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів, і практично відсутній для незаміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4нафтохінонімінів, що мають найнижчі ОВП [56].

У мас-спектрах всіх вищевказаних хінонімінів іон [М+1]^{+•} є відсутнім.

На відміну від хінонів, характерною картиною фрагментуції молекулярних іонів яких є елімінування молекул CO, C_2H_2 з розпадом «навпів» хіноїдного ядра, для незаміщених в ядрі N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів і N-арилсульфоніл-1,4-хінонмоноімінів характерними є процеси гетеролітичного розриву молекулярного іону за зв'язком N–S з локалізацією позитивного заряду на ArSO₂ і викид молекулярним іоном молекули SO₂ з подальшим перегрупуванням.

Имовірна картина фрагментуції молекулярного і ряду проміжних іонів сполук **6.327а–в** може бути представлена схемою 6.91.

Приєднання двох атомів Гідрогену до хінонімінів передбачає утворення відповідних N,N'-діарилсульфоніл-1,4-фенілендіамінів, N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів і N-арилсульфоніл-1,4-амінонафтолів, молекулярні іони яких також піддаються фрагментації. Фрагментацію молекулярних іонів *n*-фенілендіамінів див.на схемі 6.91.



Підтвердженням утворення відповідних продуктів відновлення в умовах зняття мас-спектрів хінонімінів є наявність однакових осколкових іонів в масспектрах *пара*-хінонімінів та їх відновлених форм [470, 471].

В мас-спектрах монохлорзаміщених в хіноїдному ядрі N,N'-діарилсульфоніл-1,4бензохінондіімінів **6.327г–е** піки молекулярних іонів відсутні або є малоінтенсивними, тоді як піки іонів $[M+2]^{+}$ є порівняно інтенсивними (див. таблицю И.1).

Фрагментація молекулярних іонів заміщених в ядрі хінондіімінів **6.327г–е** подібна фрагментації молекулярних іонів незаміщених в хіноїдному ядрі хінондіімінів **6.327а–в**, за винятком відсутності елімінування молекули SO₂ від молекулярного іону. Крім того, для молекулярного іону $[M+2]^{+-}$ – N,N'-діарил-сульфоніл-2-хлор-1,4-фенілендіамінів **6.327г–е** спостерігається відрив атому Хлору з одночасним приєднанням атому Гідрогену (схема 6.92). Утворений при цьому іонрадикал піддається розпаду згідно зі схемою 6.92.



Фрагментація молекулярних іонів N,N'-діарилсульфоніл-2,5-дибром-1,4бензохінондіімінів **6.327ж,3** і їх відповідних іонів $[M+2]^{+}$ є аналогічною фрагментації іонів $[M]^{+}$ і $[M+2]^{+}$ хінондіімінів **6.327г–е**.

Для молекулярного іону N,N'-ди-(*пара*-хлорбензолсульфоніл)-2,3,5-трихлор-1,4-бензохінондііміну **6.327і** вперше спостерігається процес послідовного приєднання двох атомів Гідрогену (схема 6.93).

$$[M]^{+} \xrightarrow{+H^{\bullet}} [M+1]^{+} \xrightarrow{+H^{\bullet}} [M+2]^{+}$$
(6.93)

Для N,N'-діарилсульфоніл-2,3,5-трибром-1,4-бензохінондіімінів **6.327к,л** в масспектрах присутні малоінтенсивні піки молекулярних іонів і ще менш інтенсивні піки іонів $[M+2]^{+}$. Незвичайним в поведінці молекулярних іонів сполук **6.327к,л** є двохстадійний процес приєднання двох атомів Гідрогену з утворенням піків іонів $[M+1]^{+}$ значно більш інтенсивних, ніж піки молекулярних іонів або іонів $[M+2]^{+}$.

Для N,N'-діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондіімінів **6.327м,н** піки молекулярних іонів відсутні навіть при енергії іонізуючих електронів 12 еВ, це може бути пояснено дуже високими значеннями ОВП [56]. Присутні малоінтенсивні піки іонів $[M+2]^+$ і ще менш інтенсивні піки іонів $[M+1]^+$. Це свідчить про наявність послідовного процесу приєднання двох атомів Гідрогену.

У мас-спектрах більшості заміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4бензохінонімінів **6.328а–п** присутні малоінтенсивні піки молекулярних іонів, що свідчить про порівняно низьку стійкість молекул сполук **6.328а–п** до електронного удару на відміну від хінонів, молекулярні іони яких часто домінують в спектрах [469]. У мас-спектрах хінонімінів **6.328а–п** виявляються також піки іонів $[M+2]^{+*}$, що обумовлено процесом приєднання двох атомів Гідрогену до молекулярного іону в умовах реєстрації мас-спектрів. У більшості випадків інтенсивність піків іонів $[M+2]^{+*}$ є вищою, ніж інтенсивність відповідних їм піків молекулярних іонів; особливо це виражено для трихлор-, трибром- і тетрахлорзаміщених в ядрі хінонімінів, для яких ОВП є значно вищим, ніж для моно- і дигалогензаміщених [56].

I тільки в разі N-арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонімінів в масспектрах спостерігаються піки іонів [M+1]⁺, що утворюються в результаті приєднання одного атому Гідрогену (див. таблицю И.1).

Имовірна картина фрагментації молекулярного і ряду проміжних іонів сполук **6.328н–п** може бути представлена схемою 6.94.



Підтвердженням утворення в умовах зняття мас-спектрів N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів **6.328**, в результаті приєднання двох атомів Гідрогену, відповідних продуктів відновлення – N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів, є наявність однакових осколкових іонів в мас-спектрах *n*-хінонімінів і *n*-амінофенолів. Раніше були отримані мас-спектри N-арилсульфоніл-1,4-амінофенолів [471].

Як зазначалося вище, процес приєднання атому Гідрогену до молекулярного іону N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів не спостерігається [468].

У мас-спектрах більшості заміщених в хіноїдному ядрі N-арилсульфоніл-1,4нафтохінонімінів **6.329а–м** присутні малоінтенсивні піки молекулярних іонів, що свідчить про низьку стійкість молекул сполук **6.329а–м** до електронного удару. Для
більшості сполук присутні також ще менш інтенсивні піки іонів [M+2]^{+•}, що добре узгоджується з величинами ОВП N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів [56].

В разі N-арилсульфоніл-2,3-дибром-1,4-нафтохінонімінів **6.329л,м** в масспектрах відсутні піки молекулярних іонів, а також піки іонів $[M+2]^+$, однак присутні мало інтенсивні піки іонів $[M+1]^+$, що свідчить про наявність процесу приєднання одного атому Гідрогену до молекулярного іону (див. таблицю И.1).

Всі характерні процеси фрагментації молекулярних і деяких проміжних іонів N-арилсульфоніл-2-бром-1,4-нафтохінонімінів **6.329в**–д представлені на схемі 6.95.



Звертає на себе увагу той факт, що тільки для хінонімінів, що мають замісники в обох α-положеннях до C=N зв'язку, тобто для хінонімінів з ACH3 C=N 6.327и–н, 6.328н–п, 6.329л,м спостерігається процес приєднання до молекулярного іону одного атому Гідрогену, про що свідчить поява в мас-спектрах цих сполук піків іонів [M+1]⁺.

Для всіх хінонімінів з АСНЗ С=N **6.327и–н, 6.328н–п, 6.329л,м** найбільш характерним процесом для молекулярних іонів, очевидно, повинен бути процес приєднання одного атому Гідрогену, в результаті чого усувається стерична напруга зв'язку C=N за рахунок утворення стерично розвантаженого іону хінолідної структури, тобто тетрагонального атому Карбону. При цьому найбільш ймовірними структурами іону $[M+1]^+$ повинні бути порівняно стабільні в умовах зняття мас-спектрів структури **A** і **Б**, (схеми 6.96 і 6.97).



Прогнозування стерическої ситуації біля тетрагонального атому Карбону за допомогою молекулярних моделей «Tartu Models» підтверджує утворення стерично розвантажених частинок **A** і **Б** (див. розділ 6.1).

Далі частинки **A** і **Б** піддаються приєднанню ще одного атому Гідрогену з утворенням іон-радикалу [M+2]^{+•}, що відповідає відновленій формі хіноніміну. Наприклад, для сполуки **6.328н–п** процес приєднання другого атому Гідрогену може бути представлений схемою 6.98:



Слід відзначити ще один факт, який підтверджує вищевикладене: для сполук 6.327и–л, 6.328н–п, 6.329л,м інтенсивність піків іонів $[M+1]^+$ в переважній більшості випадків є значно більшою, ніж інтенсивність піків відповідних іонів $[M+2]^{+*}$. Це свідчить про утворення стерично розгруженої, а отже, порівняно стійкої частинки при приєднанні одного атому Гідрогену до молекулярного іону $[M]^{+*}$, а для сполуки 6.327м,н навпаки – інтенсивність піків іонів $[M+2]^{+*}$ є вищою в порівнянні з інтенсивністю піків іонів $[M+1]^+$, отже, приєднання одного атому Гідрогену до 2,3,5,6-тетрахлорпохідних *пара*-хінондіїмінів 6.327м,н не усуває стеричної напруги другого зв'язку C=N, а це сприяє приєднанню другого атому Гідрогену.

6.11. Загальні закономірності в прояві АСНЗ С=N в N-заміщених *пара*хінонімінах

В N-заміщених *пара*-хінонімінах з об'ємними замісниками в обох *орто*положеннях до імінного атому Карбону спостерігається активований стерично напружений зв'язок C=N (ACH3 C=N). Характерною особливістю хінонімінів, що містять ACH3 C=N, є реакція нуклеофільного 1,2-приєднання за зв'язком C=N з утворенням сполук хінолідної структури. За цією схемою до хінонімінів приєднуються спирти (див. підрозділ 6.4), первинні ароматичні аміни (див. підрозділ 6.5), тозил- і ароїлгідразини (див. підрозділ 6.6), азидна кислота (див. підрозділ 6.7), діалкілфосфіти (див. підрозділ 6.8). На підставі аналізу прецизійних атомномолекулярних моделей "Tartu Models" зроблено припущення, що зв'язок C=N проявляє властивості ACH3 при величині кута C=N-X більше 130 град (див. підрозділ 6.1), внаслідок стеричної напруги між замісниками біля атому Нітрогену зв'язку C=N і в *орто*-положенні до нього в хінонімінному циклі.

Слід зазначити, що "Tartu Models", що складаються з жорстких сфер атомів, дозволяють моделювати компенсацію стеричної напруги тільки за рахунок збільшення кута C=N–X, не враховуючи можливості подовження або скручування подвійного зв'язку, розуплощення циклу. Тому, в дійсності кут C=N–X, при якому буде проявлятися ACH3 C=N, може бути трохи менше 130 град. Таким чином, при аналізі даних рентгеноструктурного аналізу (PCA) можна очікувати менші значення кутів C=N–X, при яких спостерігається ACH3 в порівнянні з прогнозуванням на підставі "Tartu Models" (див. розділ 6.1).

В результаті реакції 1,2-приєднання нуклеофілів до N-заміщених 1,4-хінонімінів утворюється хінолідна структура зі стерично розвантаженим *sp*³-гібридним атомом Карбону:



Утворення термодинамічно вигідних стерично ненапружених хінолідних структур з хінонімінів з АСНЗ С=N є домінуючим фактором, що визначає даний напрямок нуклеофільного 1,2-приєднання.

В результаті реакції 1,2-приєднання стають термодинамічно більш вигідними, ніж реакції 1,4-, 1,6-, 6,1-, 6,3-приєднання, в яких хіноїдний цикл перетворюється в бензоїдний.

Електронна природа замісників X і Y в хінонімінах, що виявляють ACH3 C=N не надає вирішального впливу на реакцію 1,2-приєднання; остання залежить лише від природи і об'єму нуклеофілу. Наприклад, було спрогнозовано, що реакція з *трет*-бутанолом за схемою 1,2-приєднання стає неможливою у зв'язку з виникненням стеричної напруги в хінолідній структурі; це було підтверджено в підрозділі 6.4. Отже, величину кута C=N–X, яка повинна бути більше 130 град за даними "Tartu Models", можна розглядати як структурний критерій ACH3 C=N.

В спектрах ЯМР ¹Н 3,5-дизаміщених 1,4-бензохінонмоноімінів, в яких зв'язок C=N є ACH3, і для яких характерними є реакції 1,2-приєднання, сигнали протонів $H^{2,6}$ при 20°C проявляються у вигляді одного синглету. Це обумовлено великою швидкістю в шкалі часу ЯМР ¹Н інверсії атому Нітрогену зв'язку C=N і також є одним з показників прояву ACH3 C=N (див. підрозділ 6.3). Просторова взаємодія

замісників біля атому Нітрогену і в положеннях 3 і 5 хіноїдного циклу призводить до збільшення кута C=N-X і до зниження бар'єру топомеризації.

Незважаючи на те, що в 3,5-диметил-N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміні кут C=N–C за даними PCA дорівнює 126,3 град, що значно менше 130 град, при якому по "Tartu Models" прогнозується ACH3 C=N, в його спектрі ЯМР ¹Н протони H^{2,6} проявляються у вигляді синглетів, а, отже, повинна існувати ACH3 C=N. Дійсно, 3,5-диметил-N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімін реагує зі спиртами за схемою 1,2-приєднання з утворенням продуктів хінолідної будови. Відповідно, магнітну еквівалентність в спектрах ЯМР ¹Н при 20°C сигналів протонів груп, що знаходяться в положеннях 3,5 або 2,6-хіноїдного циклу, можна розглядати як динамічний критерій наявності ACH3 C=N.

З точки зору реакційної здатності основним показником наявності АСНЗ C=N є реакція 1,2-приєднання, зокрема, зі спиртами.

Випадки прояву АСНЗ C=N, коли кут C=N-X має величину, меншу, ніж 130 град за даними РСА, змусили провести пошук інших структурних критеріїв, що вказують на наявність АСНЗ C=N.

Так, для 3,5-диметилзаміщених N-ацил-1,4-бензохінонмоноімінів показано, що стерична напруга у фрагменті C=N–C компенсується або за рахунок збільшення валентного кута C=N–C більше 130 град, або за рахунок скручування подвійного зв'язку C=N і розуплощення хіноїдного циклу.

На підставі даних РСА є потрібним більш глубокий аналіз структурних особливостей фрагменту C=N-X і хіноїдного циклу в 3,5-дизаміщених 1,4-бензохінонмоноімінах з різними замісниками біля атому Нітрогену, що впливають на прояв ACH3 C=N, а також виявлення загального критерію, за допомогою якого можна було б оцінити наявність ACH3 C=N в N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінах.

Проведено порівняльний аналіз структурних особливостей фрагменту C=N–X, а саме: величини валентного кута C=N–X, відхилення від середньо-квадратичної площини C¹–C⁶ атомів C³ і C⁵ хіноїдного циклу, атомів N і X (S, C, N) замісника, а також значень торсіонного кута C³–C⁴=N–X, (атом C³ це той атом хіноїдного циклу, до якого повернутий замісник X і який відчуває найбільший стеричний вплив замісника X в 2,6-дизаміщених **6.330–6.344** і в 3,5-дизаміщених **6.345–6.359** 1,4-бензохінонмоноімінах) (таблиця 6.19).

Таблиця 6.19

Порівняльні структурні характеристики хінонімінів 6.330–6.359 з і без АСНЗ С=N



$$\begin{split} & X = PhSO_2 \ (\textbf{6.330a}, \ \textbf{6.3456}), \ \textbf{4-ClC}_6H_4SO_2 \ (\textbf{6.345a}), \ \textbf{4-NO}_2C_6H_4SO_2 \ (\textbf{6.3306}), \ \textbf{MeSO}_2 \ (\textbf{6.331, 6.346}), \\ & CF_3SO_2 \ (\textbf{6.332, 6.347}), \ \textbf{4-CH}_3OC_6H_4SO \ (\textbf{6.348}), \ \textbf{4-NO}_2C_6H_4SO \ (\textbf{6.333}), \ \textbf{4-CH}_3C_6H_4S \ (\textbf{6.349}), \\ & \textbf{4-NO}_2C_6H_4S \ (\textbf{6.334}), \ \textbf{PhCO} \ (\textbf{6.335, 6.350}), \ \textbf{4-ClC}_6H_4CO \ (\textbf{6.3356, 6.3506}), \ \textbf{MeCO} \ (\textbf{6.336, 6.351}), \\ & \textbf{PhNHCO} \ (\textbf{6.337, 6.352}), \ \textbf{NH}_2CO \ (\textbf{6.338, 6.353}), \ \textbf{PhCH}_2CO \ (\textbf{6.339, 6.354}), \ \textbf{PhOCH}_2CO \ (\textbf{6.340, 6.355}), \\ & \textbf{PhCH}=CHCO \ (\textbf{6.341, 6.356}), \ \textbf{4-NO}_2C_6H_4CONH \ (\textbf{6.342, 6.357}), \ \textbf{PhSO}_2N=C(Ph) \ (\textbf{6.343, 6.358a}), \\ & \textbf{4-CH}_3C_6H_4SO_2N=C(Ph) \ (\textbf{6.3586}), \ \textbf{4-ClC}_6H_4SO_2N=C(CH_3) \ (\textbf{6.344, 6.359}); \ Y = 2, \textbf{6-(Me)}_2 \ (\textbf{6.330a, 6.331} , \\ & \textbf{6.332, 6.335a, 6.336-\textbf{6.341, 6.343}), \ \textbf{3,5-(Me)}_2 \ (\textbf{6.345a, 6.346-\textbf{6.357, 6.358a, 6.359}), \ \textbf{2,6-(t-Bu)}_2 \ (\textbf{6.3306} , \\ & \textbf{6.333, 6.334, 6.3356}), \ \textbf{5-Me, 2-i-Pr} \ (\textbf{6.342}), \ \textbf{2,3,5,6-Cl}_4 \ (\textbf{6.3456}), \ \textbf{2,3,5,6-Br}_4 \ (\textbf{6.358}) \end{split}$$

				Д	ані РСА	3			Дані квантово-хімічних розрахунків					
Номер сполуки		рад ¹	Торсіонний кут С ³ -С=N-X. град	RMSD, $Å^2$	Відл сере пл	килення дньо-кв ющини	атомів адратич С ¹ –С ⁶ ,	від чної Å	а даними s", град	рад	кут рад	Енергія, кДж/моль		
	Структурна формула	Kyr C=N-X, r			C^3	C ⁵	N	(S, C, N)	Kyr C=N–X, 3 "Tartu Models	Kyr C=N-X, I	Торсіонний і С ³ -С=N-X. г	Сумарна енергія стеричних відштовхувань	π* (C=N)	n(N)
6.330a	\sim -so ₂ N = \sim -so ₂ N - so ₂ N - s	120.8	3.0	0.03	-0.01	-0.02	0.11	0.24	120	119.2	0.0	98.0	93,7	-1199,3
6.3305	NO ₂ -SO ₂ N= +Bu	121.6	2.2	0.02	0.00	0.01	-0.04	-0.09	120	119.6	0.1	103.1	66,3	-1224,5
6.331	CH ₃ SO ₂ N CH ₃ CH ₃ SO ₂ N CH ₃	121.4	6.4	0.04	0.01	0.03	-0.18	-0.47	120	119.4	0.0	99.6	84,5	-1212,6
	CF ₃ SO ₂ N=CH ₃	(A) 123.1	1.5	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01						
6.332	CH ₃	(B) 121.9	3.3	0.04	-0.02	-0.02	0.18	0.36	120	120.2	0.0	90.9	30,8	-1251,0
6.333	${}^{\mathrm{NO}_2} - \underbrace{ \begin{array}{c} & & \\$	126.0	8.6	0.05	0.00	-0.00	0.12	-0.13	120	126.0	5.1	80.8	72,8	-1202,9
6.334	NO_2 $S-N = $ $S-N = $ O $t-Bu$	119.6	3.8	0.04	0.01	-0.02	-0.11	-0.24	120	120.9	0.0	111.4	68,6	-1225,5

			Дані PCA ³								Дані квантово-хімічних розрахункі					
					Відл	килення	и атомів	від	им Д			Fuonci	а и При/	NOT		
іуки		рад ¹	сут рад	8	пл	дньо-ке ющини	$C^{1}-C^{6}$,	Å	і дани ", гра	рад	сут рад	снерп	, , , , , , , , , , , , , , , , ,			
номер спол	Структурна формула	Kyr C=N–X, rp	Торсіонний : C ³ -C=N-X. г	RMSD, Å	C ³	C ⁵	N	(S, C, N)	Kyr C=N-X, 3a "Tartu Models"	Kyr C=N-X, r]	Торсіонний к C ³ -C=N-X. гр	Сумарна енергія стеричних відштовхувань	π* (C=N)	n(N)		
6.335a	$ \bigcirc 0 \\ \square \\$	123.0	5.0	0.02	0.02	0.00	-0.10	-0.05	120	121.7	-6.4	95.5	148,4	-1047,3		
6.3355		124.6	2.6	0.02	-0.01	0.00	0.03	0.07	120	121.8	-7.4	99.6	141,1	-1053,5		
	$CH_3 \rightarrow CH_3$	(A) 123.5	0.4	0.01	0.01	-0.02	0.02	0.07								
6.336	CH ₃	(B) 122.3	-0.6	0.01	0.01	0.01	-0.06	-0.07	120	122.0	4.1	90.0	148,8	-1049,1		
6.337	O NH-C-N CH ₃	120.8	7.1	0.01	0.01	0.01	-0.06	-0.24	120	120.8	5.9	94.6	138,9	-1072,2		
6.338	$NH_2 - C - N = O$	Не	еможли	во виро	стити к	ристали	и для РС	ĊA	120	120.3	-5.0	98.4	154,0	-895,6		
	O H H H H H H H H H H	(A) 122.7	1.6	0.01	0.02	0.00	-0.04	0.01								
6.339	CH ₃	(B) 123.4	1.4	0.02	-0.02	0.0	0.07	0.04	120	122.0	-4.5	91.3	142,9	-1050,1		
6.340	$ \underbrace{ \begin{array}{c} 0 \\ \mathbb{I} \\ -\mathbb{O}CH_2 - \mathbb{C} - \mathbb{N} = \underbrace{ \begin{array}{c} CH_3 \\ -\mathbb{O} \\ CH_3 \end{array} } }_{CH_3} $	122.2	6.7	0.01	-0.01	-0.01	0.07	0.25	120	121.8	-5.6	82.9	144,4	-1045,5		
6.341	CH=CH-C-N=CH3 CH3 CH3	118.0	4.2	0.00	-0.04	-0.04	0.14	0.29	120	121.8	-5.5	90.4	158,1	-1039,3		
6.342	NO2-C-NH N=	119.4	0.9	0.01	0.01	0.01	-0.05	-0.12	120	120.4	0.9	57.4	58,2	-1189,1		
6.343	\sim SO ₂ N=C-N= \sim CH ₃ CH ₃	124.0	1.5	0.02	0.01	0.02	-0.10	-0.22	120	125.1	0.6	121.0	107,8	-1037,6		
6.344	CI-C-N=C-N=CH3 CH3 CH3 CH3	125.6	4.7	0.01	-0.00	-0.01	0.01	0.10	120	125.3	2.0	190.9	98,6	-1053,3		
6.345a		132.7	1.7	0.02	0.01	0.02	-0.09	-0.23	133	131.3	0.0	105.9	68,4	-1162,0		

				Д	ані РСА	3				Дані квантово-хімічних розрахунків					
					Віду	килення	атомів	від	МИ			F	п /		
уки		ад ¹	ут ад		пл	дньо-ке ющини	$C^{I}-C^{6}$,	Å	дани , гра	рад	ут ад	Енергі	я, кдж/	моль	
Номер спс	Структурна формула	Kyr C=N-X, rp	Торсіонний ку С ³ -С=N-X. гр	RMSD, $Å^2$	C ³	C ⁵	N	(S, C, N)	Kyr C=N-X, 3a "Tartu Models"	Kyr C=N-X, rp	Торсіонний ку С ³ -С=N-X. гр	Сумарна енергія стеричних відштовхувань	π* (C=N)	n(N)	
6.3456	\sim	132.5	5.5	0.02	0.01	0.02	-0.09	-0.28	133	129.0	9.9	117.2	35,9	- 1203,45	
6.346	CH ₃ SO ₂ N CH ₃	130.1	5.2	0.06	0.06	0.06	-0.42	-0.87	133	130.9	2.4	106.3	71,8	-1170,1	
6.347	$CF_3SO_2N = O$ $CH_3 = O$	He	сможлин	зо виро	стити кј	ристали	і для РС	133	132.9	0.0	105.1	19,2	-1199,8		
6.348	CH ₃ O	129.0	1.7	0.01	0.02	0.01	-0.11	-0.16	129	129.9	7.1	82.1	119,3	-1170,6	
6.349	CH ₃ -CH ₃ -S-N=CH ₃ -O	127.9	0.4	0.01	0.00	0.00	-0.02	-0.04	120	129.1	-0.3	60.3	89,4	-1149,5	
6.350a	$ \underbrace{ \begin{array}{c} & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & \\ & \\ & $	132.0	4.6	0.04	-0.03	-0.04	0.23	0.56	130	131.3	6.9	99.2	132,8	-1011,6	
6.3506	$Cl \longrightarrow \overset{O}{\overset{H}{\underset{t-Bu}{}}} \overset{t-Bu}{\underset{t-Bu}{}} = 0$		С	интезун	зати не	вдаєтьс	я		146	137.1	4.6	205.6	156,69	-972,8	
		(A) 131.3	4.8	0.04	-0.03	-0.04	0.24	0.47							
6.351	CH ₃ -C-N	(B) 131.7	2.8	0.04	-0.03	-0.04	0.22	0.46	130	131.6	-4.7	97.6	133,9	-1014,4	
6.352	O H H C H C H S C H S O C H S O C H S O C H S O C H S O C H S O C H S O C H S O C H S O C H S O C H S O C H S O C H S O C H S O C S S O C S S O C S S O C S S S S	126.3	2.8	0.02	-0.01	-0.01	0.10	0.23	130	126.7	-10.0	101.3	127,8	-1055,0	
6.353	$NH_2 - C - N = CH_3$	129.3	0.4	0.04	0.04	0.03	-0.26	-0.41	130	128.1	-7.6	95.5	138,1	-1041,0	
6.354	$ \underbrace{\bigcirc \overset{O}{\overset{H}}_{CH_2-C-N} \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{H}{\overset{H}}}} = 0 $	132.8	2.7	0.01	-0.01	0.00	0.02	0.13	130	131.6	4.7	98.4	129,9	-1013,4	

				Д	ані РСА	A ³				Дані квантово-хімічних розрахунків					
Номер сполуки	Структурна формула	рад ¹	Торсіонний кут С ³ -С=N-X. град	Å ²	Від: сере пл	килення дньо-ке ющини	и атомів задрати С ¹ –С ⁶ ,	від чної Å	а даними s", град	град	кут рад	Енергі	я, кДж/	моль	
		Kyr C=N-X, r		RMSD, Å	C ³	C ⁵	N	(S, C, N)	Kyr C=N-X, 3: "Tartu Model	Kyr C=N-X, I	Торсіонний і С ³ -C=N-X. г	Сумарна енергія стеричних відштовхувань	π* (C=N)	n(N)	
6.355	$ \bigcirc 0 \\ -OCH_2 - C - N = \bigcirc 0 \\ CH_3 \\ CH_3 = 0 $	127.0	15.3	0.05	-0.10	-0.01	0.22	0.59	130	130.4	4.5	100.5	116,4	-1036,8	
6.356	CH=CH=CH-C-N CH ₅ CH ₅	130.4	7.3	0.02	0.02	0.02	-0.13	-0.35	130	131.4	6.6	99.6	143,4	-1004,2	
6.357	$NO_2 - C - NH - N = CH_3 - C$			PCA H	е викон	увався			120	124.2	2.1	73.7	51,9	-1174,1	
6.358a	\sim SO ₂ N=C-N= \sim CH ₃ \sim O	136.1	3.8	0.02	-0.01	-0.02	0.09	0.19	137	136.0	3.1	201.0	96,5	-997,1	
6.3586	$CH_3 \longrightarrow SO_2N = C - N \xrightarrow{Br} Br \xrightarrow{Br} O$	136.6	2.0	0.01	-0.01	0.00	0.08	0.12	145	134.9	4.7	219.0	57,3	-1038,4	
6.359	$CI - SO_2N = C - N = CH_3$ $I = CH_3 CH_3$ $CH_3 CH_3$	140.9	1.5	0.02	0.03	0.02	-0.20	-0.33	135	136.8	1.2	181.3	85,1	-1010,1	

Примітки: ¹ (A), (B), – конформери даної сполуки; ² RMSD – середньоквадратична площина $C^{1}-C^{6}$ в межах, Å; ³ Дані РСА хінонімінів **6.330**, **6.331**, **6.332**, **6.337**, **6.344**, **6.3456**, **6.358a** і **6.3586** наведені в таблиці Е.10. Для хінонімінів **6.338**, **6.347**, **6.3506** і **6.357** РСА не виконувався в тому числі і через неможливість виростити кристали необхідної якості.

Варіювання замісників біля атому Нітрогену – ArSO₂ (6.330a,6, 6.345a,6,), MeSO₂ (6.331, 6.346), CF₃SO₂ (6.332, 6.347), ArSO (6.333, 6.348), ArS (6.334, 6.349), ArCO (6.335a,6, 6.350a,6), MeCO (6.336, 6.351), ArNHCO (6.337, 6.352), NH₂CO (6.338, 6.353), ArCH₂CO (6.339, 6.354), ArOCH₂CO (6.340, 6.355), ArCH=CHCO (6.341, 6.356), ArCONH (6.342, 6.357), ArSO₂N=C(Ph) (6.343, 6.358a,6) i ArSO₂N=C(Me) (**6.344, 6.359**) дозволяє оцінити їх різний стеричний вплив на фрагмент C=N-X.

Для всіх розглянутих хінонмоноімінів **6.330–6.359** методом M052X/CC-PVTZ виконана оптимізація основних станів за всіма геометричними параметрами. Аналіз отриманих результатів показує задовільну відповідність з даними РСА (див. табл.6.19). Це дозволило в подальшому використовувати для аналізу геометричні параметри хінонімінів **6.338**, **6.347**, **6.350a**, **6.357**, що отримані в результаті квантово-хімічних розрахунків.

У зв'язку з тим, що однією з основних причин прояву ACH3 C=N ϵ стерична напруга у фрагменті C=N–X, в рамках методу NBO розрахована сумарна енергія стеричних відштовхувань в молекулах хінонімінів **6.330–6.359** (див.табл.6.19).

Згідно з "Tartu Models" в N-сульфонілзаміщених *пара*-хінонмоноімінах з замісниками в положеннях 2 і 6, або без таких, кут C=N–S становить 120 град, стерична напруга у фрагменті C=N–S є відсутньою (див. розділ 6.1). Згідно з даними PCA кут C=N–S становить 120.8 град (**6.330a**), 121.6 град (**6.330б**), 121.4 град (**6.331**) і 123.1 град або 121.9 град (два конформери **6.332**), відхилення атомів C³, C⁵, N і S від середньо-квадратичної площини C¹–C⁶ і торсіонний кут C³–C=N–S, що характеризує ступінь скрученності зв'язку C=N, є незначними.

При наявності замісників (Me aбo Cl) в положеннях 3 і 5 (сполуки **6.345а,6**, **6.346** і **6.347**) згідно з "Tartu Models" кут C=N–S становить близько 133 град, при цьому спостерігається значна стерична напруга у вузлі C=N–S – проявляється ACH3 C=N. Кут C=N–S сполуки **6.345а** (132,7 град) і **6.3456** (132.5 град) є дуже близьким до прогнозованого за "Tartu Models", трохи нижчим він є для хіноніміну **6.346** (130.1 град), однак і в цьому випадку спостерігається ACH3 C=N.

Слід зазначити факт зменшення валентного кута C=N–S для хіноніміну **6.346** до 130.1 град, при прогнозованих 133 град, при цьому спостерігається значне відхилення від середньо-квадратичної площини атому Нітрогену (-0.42 Å) і атому Сульфуру (-0,87 Å), торсіонний кут C³–C=N–S залишається не великим (5.2 град).

Згідно квантово-хімічним розрахункам кути C=N–S як в 2,6-дизаміщених **6.330а,6, 6.331, 6.332**, так і в 3,5-дизаміщених **6.345а, 6.346, 6.347** 1,4-бензохінонімінах (X=RSO₂) добре узгоджуються з даними РСА (див. табл. 6.19). В разі хіноніміну **6.3456** розрахунковий кут C=N–S є на 3.5 град меншим і становить 129.0 град, проте при цьому розрахунки показують значну величину торсіонного кута C³–C=N–S (9.9 град),

що свідчить про значну скрученість зв'язку C=N (розуплощення хіноїдного циклу і відхилення атому Сульфуру від середньо-квадратичної площини хіноїдного циклу). Хінонімін **6.3456** проявляє АСНЗ C=N.

N-Арилсульфініл-2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохінонмоноімін **6.333** має кут C=N–S, що дорівнює 126.0 град, відхилень атомів Карбону C³ і C⁵ від середньоквадратичної площини C¹–C⁶ не спостерігається, невеликими є відхилення атомів N і S. Розрахункова величина кута C=N–S становить також 126.0 град. Аналогічно у N-арилсульфініл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміні **6.348**, але кут C=N–S за даними PCA становить 129,0 град, що збігається з прогнозованою величиною кута за «Tartu Models", і розрахунковою величиною, що дорівнює 129.9 град. У реакцію зі спиртами N-арилсульфініл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни не вступають, таким чином зв'язок C=N не є ACH3.

Аналогічна ситуація для N-арилсульфеніл похідних 1,4-бензохінонмоноімінів. У 2,6-дизаміщеного **6.334** кут C=N–S становить 119,6 град за даними PCA при розрахунковій величині, що дорівнює 120.9 град, а для 3,5-дизаміщеного **6.349** – 127.9 град, що значно більше значення 120 град, прогнозованого за допомогою "Tartu Models". Дуже добре узгоджуються результати PCA і розрахункові дані, згідно з якими кут C=N–S становить 129.1 град. Природно в N-арилсульфеніл-3,5диметил-1,4-бензохінонмоноімінах зв'язок C=N не проявляє властивості ACH3. Ці хіноніміни не взаємодіють зі спиртами: реакція 1,2-приєднання для них не є характерною.

Для групи N-ацилхінонімінів **6.335–6.341**, **6.350–6.356** атом Нітрогену є зв'язаним з C=O групою. У 2,6-дизаміщених хінонімінах **6.335–6.341** стеричної напруги у фрагменті C=N–C(O) не виникає, прогнозований за «Tartu Models" кут C=N–C становить 120 град. Результати РСА показали, що цей кут знаходиться в інтервалі 118 град (**6.341**) – 124.6 град (**6.3356**) (див. табл.6.19). Розрахункові величини кута C=N–C в хінонімінах **6.335–6.341** добре узгоджуються як з даними РСА, так і з прогнозом за «Tartu Models".

Для N-ацилхінонімінів **6.350–6.356**, що мають 2 метильні групи в положеннях 3 і 5 хіноїдного циклу за прогнозом за «Tartu Models" кут C=N–C становить 130 град. Для всіх цих хінонімінів характерні реакції 1,2-приєднання за зв'язком C=N, в тому числі і реакція зі спиртами. Таким чином, зв'язок C=N в цих сполуках проявляє властивості ACH3. Величина кута C=N–X, яка дорівнює 130 град за «Tartu Models", була визначена як гранична величина, при якій зв'язок C=N починає проявляти властивості АСНЗ (див. розділ 6.1).

За даними РСА для N-бензоїл(**6.350**)-, N-ацетил(**6.351**)-, N-фенілацетил(**6.354**)-, N-бензиліденацетил(**6.356**)-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів кут C=N–C більше 130 град, для N-карбамоїл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.353** цей кут складає 129.3 град, але при цьому спостерігається значне відхилення атомів N (-0.26 Å) і C(O) (-0,41 Å) від середньо-квадратичної площини C¹–C⁶ хіноїдного циклу. Найбільше зменшення величини кута C=N–C спостерігається для N-фенілкарбамоїл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.352** (126.3 град) і N-феноксіацетил-3,5диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.355** (127.0 град), при цьому для сполуки **6.352** в кристалі спостерігається збільшення валентного кута C³–C=N, незначне розуплощення хіноїдного циклу, помітні відхилення атомів N і C(O) від площини C¹–C⁶ та скручування зв'язку C=N. У хіноніміні **6.355** в кристалі спостерігається помітне розуплощення хіноїдного циклу (атом C³ відхиляється на -0.10 Å від середньоквадратичної площини C¹–C⁶), що тягне за собою відхилення атомів N (0.22 Å) і C(O) (0.59 Å) і найбільше серед всіх досліджених в даній роботі хінонімінів скручування подвійного зв'язку C=N (торсіонний кут C³–C=N–C(O) дорівнює 15,3 град).

За даними квантово-хімічних розрахунків величина кута C=N–C в хіноніміні 6.353 становить 128.1 град, при цьому торсіонний кут C³–C=N–C(O) – -7.6 град, а в хіноніміні 6.352 – 126.7 град, а величина торсіонного кута C³–C=N–C(O) становить -10.0 град. У всіх цих випадках, незважаючи на значно менший кут C=N–C, ніж прогнозований в 130 град, стерична напруга у фрагменті C=N–C залишається високою, але компенсується не тільки за рахунок збільшення валентного кута, але і за рахунок значної скрученості зв'язку C=N, тобто значної величини торсіонного кута C³–C=N–C(O). В результаті зв'язок C=N проявляє властивості АСНЗ.

Хіноніміни з атомом Нітрогену в заміснику X, пов'язаним з атомом Нітрогену хіноїдного фрагменту – ароїлгідразони 1,4-бензохінону, як без замісників в обох положення 2 і 6 хіноїдного циклу (сполука **6.342**), так і з двома метильними групами в положеннях 3 і 5 (сполука **6.357**) не мають стеричної напруги в області екзоциклічного подвійного зв'язку C=N і, згідно з "Tartu Models", повинні мати кут C=N–N, близький до 120 град. Згідно РСА кут C=N–N в 4-нітробензоїлгідразон-3-метил-6-ізопропіл-1,4-бензохіноні **6.342** становить 119.4 град, відхилення атомів C³, C⁵ і обох атомів Нітрогену від середньо-квадратичної площини циклу є незначними.

Скрученість подвійного зв'язку також не спостерігається (торсіонний кут C^3 –C=N–N – 0.9 град). За даними розрахунків величина кута C=N–N становить 120.4 град.

Експериментальні дані для хіноніміну **6.357** отримати не вдалося, але за даними квантово-хімічних розрахунків величина кута C=N–N має декілька більше значення (124.2 град), ніж прогнозований в 120 град і чим в сполуці **6.342**, при цьому величина торсіонного кута залишається близькою до нульового значення (2.1 град). Зв'язок C=N в цих хінонімінах не проявляє властивостей ACH3, а отже, для них відсутні реакції 1,2-приєднання з утворенням хінолідних структур, в тому числі і реакція зі спиртами.

В N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл-1,4-бензохінонмоноімінах **6.343**, **6.344**, **6.358**, **6.359** з атомом Нітрогену хіноніміну є пов'язаним атом Карбону з групами Ph і Me, тобто стеричний ефект у фрагменті C=N–C створюють групи C–Ph і C–Me. Згідно з "Tartu Models" в 2,6-диметилзаміщених хінонімінах **6.343**, **6.344** кут C=N–C становить 120 град, що свідчить на користь відсутності стеричної напруги і відсутності властивостей ACH3 у зв'язку C=N. Дійсно, в реакції 1,2-приєднання і, зокрема, в реакцію зі спиртами вони не вступають. За даними PCA кут C=N–C в цих хінонімінах трохи вище прогнозованого і становить 124.0 град для хіноніміну **6.343** і 125.6 град для хіноніміну **6.344**, ці величини добре узгоджуються з величинами, отриманими в результаті квантово-хімічних розрахунків (125.1 град і 125.3 град відповідно).

У реакцію зі спиртами за схемою 1,2-приєднання вступають 3,5-дизаміщені хіноніміни **6.358а,6, 6.359**. Величини прогнозованих кутів С=N–C для 3,5-диметилзаміщених **6.358а, 6.359** становлять 137 град і 135 град відповідно, а для 3,5-дибромзаміщеного **6.3586** – 145 град.

За даними РСА в N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл-3,5-дизаміщених 1,4бензохінонмоноімінах **6.358а,6**, **6.359** кут C=N–C становить 136.1–140.9 град при дуже незначному відхиленні атомів C³, C⁵ і N від середньо-квадратичної площини C^1-C^6 і незначному відхиленні атому C (Ph): 0.19 Å для сполуки **6.358а**; 0.12 Å для сполуки **6.3586** і атому C(Me) в сполуці **6.359** (-0.33 Å). Торсіонний кут C³–C=N–C для цих сполук є близьким до нуля. Значення кута C=N–C за даними квантовохімічних розрахунків становлять 136,0 град для хіноніміну **6.358а** і 136.8 град для хіноніміну **6.359**.

Дещо несподівані результати отримані для 3,5-дибромпохідного хіноніміну 6.3586, який за прогнозом "Tartu Models" повинен мати кут C=N-C в 145 град. За

даними РСА цей кут складає 136,6 град, при цьому величина торсіонного кута $C^3-C=N-C$ є невисокою (2.0 град), відхилення атомів C^3 , C^5 , N і C(Ph) від середньоквадратичної площини хіноїдного циклу є незначним. Але при цьому відбувається збільшення валентного кута $C^3-C=N$ до 126.0 град. Квантово-хімічні розрахунки показують, що кут C=N-C може бути ще меншим (134.9 град) при порівняно незначному торсіонному куту $C^3-C=N-C(Ph)$ (4.7 град). В умовах вакууму компенсація стеричної напруги в цій молекулі відбувається частково за рахунок помітного розуплощення хіноїдного циклу.

У всіх розглянутих в даній роботі випадках величини кутів C=N-X в 2,6дизаміщених хінонімінах **6.330–6.344** значно нижче величини кутів C=N-X у відповідних 3,5-дизаміщених хінонімінах **6.345–6.359**, аналогічна картина спостерігається і за даними квантово-хімічних розрахунків (див. табл.6.19).

Верхня гранична межа величини кута C=N-X в N-заміщених *пара*-хінонімінах визначається їх термодинамічною стійкістю (див. підрозділ 6.1). При дуже великій стеричній напрузі між хіноїдним циклом і замісником при атомі Нітрогену екзоциклічного подвійного зв'язку C=N синтез таких хінонімінів стає неможливим. При введенні в хіноїдний цикл в обидва орто-положення по відношенню до екзоциклічного зв'язку C=N атомів Брому значно підвищується стерична напруга в порівнянні з атомами Cl або метильними групами. Синтезувати N-арилсульфоніл-3,5-дибром-1,4-бензохінонмоноіміни (прогнозований кут C=N-S дорівнює 150 град) не вдається, а N-арилсульфонілфенілімідоїл-3,5-дибром-1,4-бензохінонмоноіміни з прогнозованим кутом C=N-C в 145 град нами були синтезовані. Так, наприклад, стійкий N-4-толілсульфонілфенілімідоїл-2,3,5,6було отримано порівняно тетрабром-1,4-бензохінонмоноімін 6.3586. Неможливо синтезувати N-ароїл-3,5-дитрет-бутил-1,4-бензохінонмоноімін 6.3506, у якого за прогнозом "Tartu Models" кут С=N-С дорівнює 146 град. Квантово-хімічні розрахунки дозволяють оцінити геометрію цієї сполуки в умовах вакууму: валентний кут має дорівнювати 137.1 град, а торсіонний кут $C^3-C=N-C-4.6$ град.

Таким чином, зв'язок C=N проявляє властивості АСНЗ в хінонімінах з двома замісниками в *орто*-положенні до екзоциклічного зв'язку C=N в разі, якщо величина валентного кута C=N-X знаходиться в інтервалі 130–145 град. Мінімальне значення – 130 град обумовлено низькою стеричною напругою у фрагменті C=N-X і зниженням енергії переходу sp^2 -гібридного атому Карбону зв'язку C=N в стерично розвантажений sp^3 -гібридний атом в результаті перебігу реакції 1,2-приєднання з

утворенням хінолідної структури. Найбільше прогнозоване значення кута C=N-X в 145 град визначається термодинамічною стабільністю самих хінонімінів.

Аналіз даних РСА показав, що тільки за величиною кута C=N–X неможливо визначити прояв властивостей ACH3 подвійним зв'язком C=N в хіноніміні, необхідно враховувати інші геометричні параметри в молекулі – відхилення атомів C³, C⁵ від середньо-квадратичної площини інших атомів хіноїдного циклу, атомів N і X (S, N, C) від середньо-квадратичної площини C¹–C⁶, відмінність торсіонного кута C³–C=N–X від нульового значення, що характеризує скрученість подвійного зв'язку C=N. Знайти інтегральну характеристику, що дозволяє однозначно відповісти на питання чи є даний зв'язок C=N активованим стерично напруженим з усіма наслідками цього, неможливо.

Аналогічна закономірність виявлена і в результаті аналізу величини кута C=N-X, визначеної за даними квантово-хімічних розрахунків.

Слід зазначити, що способи компенсації стеричної напруги в вакуумі дещо відрізняються від виявлених в кристалі. Дані розрахунків показують, що в умовах відсутності ефектів упаковки, стерична напруга компенсується більшою мірою за рахунок збільшення валентного кута C=N–X, скрученности подвійного зв'язку C=N. Розуплощення хіноїдного циклу спостерігається тільки для найбільш стерично навантажених молекул **6.358а,6, 6.359**.

Зв'язок С=N проявляє властивості АСНЗ згідно квантово-хімічних розрахунків починаючи з величини кута С=N–Х, що дорівнює 126.7 град (сполука **6.352**), але при цьому спостерігається найзначніша з усіх розглянутих випадків скрученість зв'язку С=N (торсіонний кут C^3 –C=N–X дорівнює -10.0 град). З іншого боку, в хінонімінах **6.348** і **6.349** кут С=N–S дорівнює відповідно 129,9 і 129,1 град, що дуже близько до 130 град, але зв'язок С=N не проявляє властивостей АСНЗ. В разі хіноніміну **6.348** спостерігається значна скрученість зв'язку С=N (торсіонний кут C^3 –C=N–S дорівнює 7.1 град), додаткових деформацій геометричних параметрів, які б компенсували стеричну напругу, не виявлено.

Величинами сумарних енергій стеричних відштовхувань в молекулах 3,5дизаміщених хінонмоноімінів, визначеними в рамках методу натуральних орбіталей зв'язку, які знаходяться в інтервалі від 57.4 і до 205.6 кДж/моль (див.табл. 6.19), немає можливісті скористатися для визначення появи властивостей ACH3 C=N, так як це є оцінкою стеричної напруги, що залишилася після компенсації шляхом зміни ряду геометричних параметрів. Єдиною закономірністю, яка проявляється в розглянутих хінонімінах, є збільшення сумарної енергії стеричних відштовхувань в 3,5-диметилзаміщених хінонмоноімінах 6.345а, 6.346–6.349, 6.350a, 6.351–6.356, 6.358a, 6.359 в порівнянні з відповідними 2,6-диметилзаміщеними хінонімінами 6.330a, 6.331, 6.332, 6.335a, 6.336–6.341, 6.343, 6.344.

Згідно квантово-хімічним розрахункам стерична напруга у фрагменті C=N–X 3,5-дизаміщених хінонмоноімінів **6.345а,6, 6.346, 6.347, 6.350–6.356, 6.358, 6.359**, які проявляють ACH3 C=N, призводить до зниження енергії π -розпушуючої орбіталі зв'язку C=N [$\pi^*(C=N)$] і підвищення енергії неподіленої пари атому Нітрогену n(N) (див. табл.6.19), що співвідноситься з підвищенням активності зв'язку C=N в реакції нуклеофільного приєднання. Ці фактори, ймовірно, можна використовувати для прогнозування можливісті реакцій 1,2-приєднання в даних сполуках.

Іншим ключовим фактором прояву ACH3 C=N ϵ утворення в результаті 1,2приєднання хінолідних структур, в яких атом C⁴ ста ϵ *sp*³-гібридним. При цьому знімається стерична напруга у фрагменті C=N–X.

Таким чином, можна зробити висновок, що найбільш простим методом визначення прояву ACH3 C=N в N-заміщених 1,4-бензохінонмоноімінах є використання прецизійних атомно-молекулярних моделей "Tartu Models", згідно з якими це явище спостерігається при куті C=N–X, більшим за 130 град. Завдяки своїй жорсткій структурі модель дозволяє чітко визначити прояв ACH3 C=N тільки за збільшенням кута C=N–X до величин більше за 130 град.

У реальних структурах на основі даних РСА наявність властивостей АСНЗ С=N можна приблизно оцінити тільки на підставі комплексного аналізу ряду геометричних параметрів.

Зручним інструментом аналізу структурних особливостей N-заміщених 1,4бензохінонмоноімінів є квантово-хімічні розрахунки, які показують хорошу відповідність розрахункових геометричних параметрів з експериментальними даними і дозволяють оцінити структурні особливості сполук, для яких не вдалося виконати PCA. Крім того, квантово-хімічні розрахунки дозволяють оцінити тонкі внутрішньо-молекулярні ефекти, що відображають підвищення активності зв'язку C=N по відношенню до нуклеофілів.

На жаль, не завжди зниження енергії орбіталі $\pi^*(C=N)$ в 3,5-дизаміщених хінонімінах в порівнянні з 2,6-дизаміщеними або незаміщеними в хіноїдному ядрі хінонімінами призводить до прояву властивостей ACH3 C=N: в разі хіноніміну 6.357 спостерігається значне зниження енергії орбіталі $\pi^*(C=N)$ (154.5 кДж/моль),

однак властивості ACH3 C=N не проявляються. Аналогічно для сполук **6.348** і **6.349**, в яких зв'язок C=N не має властивостями ACH3, але спостерігається значне підвищення енергії орбіталі $\pi^*(C=N)$.

Порівнюючи відповідні 2,6 і 3,5-дизаміщені хінонмоноіміни, видно, що енергія неподіленої пари Нітрогену (nN), яка відображає основність атому Нітрогену і здатність його до протонуванням, збільшується в сполуках, для яких характерне нуклеофільне приєднання за зв'язком C=N.

Спостерігається підвищення енергії nN і в тих випадках, коли властивості ACH3 C=N не виявляються (хіноніміни **6.348, 6.349, 6.357**), а в одному з розглянутих випадків (сполука **6.353**) спостерігається значне зниження енергії nN, хоча властивості ACH3 C=N проявляються (див.табл. 6.19).

Значення енергії nN знаходиться в інтервалі 64.3–187.0 кДж/моль.

6.12. АСНЗ C=N в напівхіноїдних полігалоїдних сполуках на основі *пара*хінонімінів

Стерична напруга в молекулах N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів викликана зближенням сульфонільного фрагменту і замісників в α-положенні до іміногрупи в хіноїдному (нафтохіноїдному) або напівхіноїдному циклі. Ступінь стеричного відштовхування замісників залежить від їх об'ємів, просторового розташування і часткових зарядів, і реалізується, в першу чергу, в цис/транс-ізомерії при подвійному зв'язку C=N хіноніміну. Так, для хлорзаміщених N-арилсульфоніл-1,4нафтохінонмоноімінів і напівхіноїдних структур на їх основі 6.360-6.366 реалізуються різні конфігурації: сульфонільна група знаходиться в транс-положенні відносно атому Хлору в α-положенні в молекулах 6.360 і 6.361, але в цис-положенні – в молекулах 6.362–6.366. В хіноніміні 6.360 sp^2 -гібридизація α -карбонового атому С⁵ жорстко обумовлює екваторіальне розташування атому Хлору (торсіонний кут С³-С⁴-С⁵-Сl становить 170.6 град), що утруднює утворення цис-ізомерів з близько розташованими атомами Хлору і Оксигену. Наявність двох атомів Хлору при sp³гібридному α -карбоновому атомі C⁵ в сполуці **6.361** призводить до такого ж результату (торсіонний кут С³-С⁴-С⁵-Сl_{екв} 178.0 град), незважаючи на відхилення атому С⁵ від площини циклу, яке дорівнює 0.66 Å внаслідок часткового насичення циклу $C^{1}-C^{6}$.

Інша ситуація виявлена для циклогексенових (напівхіноїдних) структур **6.362–6.366**, що містять в α -положенні один атом Хлору при sp^3 -гібридному атомі Карбону. Аксіальна орієнтація останнього (торсіонні кути $C^3-C^4-C^5-Cl$ знаходяться в інтервалі 68–92 град) поряд з відхиленням α -атому від площини циклу (від 0,14 Å і до 0,51 Å, таблиця 6.20) призводить до зменшення стеричного відштовхування замісника біля атому Нітрогену від групи CHCl, ніж від *пери*-протону бензольного кільця.

Таблиця 6.20

Структурні характеристики хіноїдних 6.360, 6.367, 6.378 і напівхіноїдних 6.361–6.366, 6.368–6.377, 6.379, 6.380 сполук

)	Деякі дан	i PCA					ИЧ
уки		ц	ут ал	ут ад.	ку	ини	E	відхил ерелнь	ення а ю-квал	томів в пратичн	ід юї	аним , гра,
ГОП		, rpe	IX K.	ıй к N,гр	ввязі Å	лоп), Å		ПЛ	ющин	и, Å	-	за д els"
Номер сі	Структурна формула'	∠ C=N-S,	Tорсіонни $C^3-C^4=N-S$	Topcionни $C^2=C^3-C^4=\Gamma$	Довжина 3 C=N, .	² Точність п. (RMSD)	C ³	C ⁵	C ⁶	N	S	∠ C=N–S, 3 "Tartu Mod
6.360	Cl Cl Cl SO_2 $(0 - 7)$	129.4	7.6	162.9	1.289	$0.10 \\ C^1 - C^{10}$	- 0.08	0.09	0.14	-0.54	- 1.16	132
6.361	$Me - SO_2 - SO$	127.5	-8.9	-151.2	1.270	$0.04 \\ C^{1}-C^{4}, \\ C^{7}-C^{10}$	0.04	-0.66	0.01	0.47	1.44	132
6.362	$-\operatorname{SO}_2$ H_5 $-\operatorname{SO}_2$ H_5 $-\operatorname{SO}_2$ H_5 $-\operatorname{O}_5$ $-O$	$(A)^3$ 122.0	-2.9	-166.0	1.302	$\begin{array}{c} 0.03 \\ C^1 - C^4, \\ C^7 - C^{10} \end{array}$	0.02	0.27	-0.39	-0.32	-0.41	104
		$(B)^{3}$ 122.3	-1.1	177.9	1.292	$0.01 \\ C^{1}-C^{4}, \\ C^{7}-C^{10}$	-0.01	-0.14	0.38	0.06	-0.06	124
6.363	Me- SO_2 $N= \begin{pmatrix} Cl & Cl & Cl \\ N & SO_2 \\ N$	(A) 122.9	-7.7	175.4	1.275	$\begin{array}{c} 0.04 \\ C^1 - C^4, \\ C^7 - C^{10} \end{array}$	-0.02	0.41	-0.43	0.12	0.41	124
		(B) 122.9	27.7	175.4	1.275	$\begin{array}{c} 0.04 \\ C^1 - C^4, \\ C^7 - C^{10} \end{array}$	-0.02	-0.36	0.33	0.12	0.41	124
6.364	$-\operatorname{SO}_2$ $\operatorname{N}=$ SO_2 SO_2 $\operatorname{N}=$ SO_2 \operatorname	(A) 122.5	-1.5	-177.6	1.288	$\begin{array}{c} 0.02 \\ C^1 - C^4, \\ C^7 - C^{10} \end{array}$	-0.00	0.24	-0.38	-0.03	0.08	124
0.204		(B) 123.6	0.7	175.0	1.278	$\begin{array}{c} 0.03 \\ C^1 - C^4, \\ C^7 - C^{10} \end{array}$	0.02	-0.35	0.31	0.08	-0.06	124
6.365	Me-SO ₂ H $Cl Cl H$ N= 5 O 3 O 3 O	(A) 120.5	3.0	164.8	1.287	$0.01 \\ C^{1}-C^{4}, \\ C^{7}-C^{10}$	0.01	-0.42	0.20	0.31	0.34	124

341

		(B) 121.9	24.8	175.3	1.264	$\begin{array}{c} 0.02 \\ C^{1}-C^{4}, \\ C^{7}-C^{10} \end{array}$	0.00	-0.51	0.29	0.10	0.22	
		(C) 121.9	-14.2	175.3	1.264	$\begin{array}{c} 0.02 \\ C^1 - C^4, \\ C^7 - C^{10} \end{array}$	0.00	0.34	-0.48	0.10	0.22	
6.366	$Cl \rightarrow SO_2 \rightarrow SO$	121.0	2.5	165.2	1.291	$0.01 \\ C^{1}-C^{4}, \\ C^{7}-C^{10}$	0.01	-0.37	0.23	0.33	0.41	124
6.367	$ \underbrace{ \begin{array}{c} Cl \\ SO_2 \\ Cl \end{array}} \underbrace{ Cl \\} \\ SO_2 \\ Cl \end{array} \underbrace{ \begin{array}{c} Cl \\ SO_2 \\ Cl \end{array}} \underbrace{ \begin{array}{c} Cl \\ SO_2 $	132.5	-5.5	174.6	1.287	$0.02 \\ C^1 - C^6$	0.01	0.02	-0.12	-0.09	-0.27	133
6.368	$Me - SO_2 Cl $	125.7	10.1	-146.9	1.270	$0.01 \\ C^1 - C^4$	0.02	0.63	0.10	-0.52	-1.55	133
6.369	$Me \xrightarrow{Cl} Cl $	124.7	9.0	-143.8	1.289	$0.01 \\ C^1 - C^4$	0.01	0.69	-0.03	-0.59	-1.69	133
6.370	$Me - SO_2 H U Cl Cl Cl N = SO_3 O O O O O O O O O O O O O O O O O O $	(A) 121.6	18.3	-179.9	1.261	$0.00 C^{1}-C^{4}$	0.01	0.39	-0.39	0.01	0.02	124
	CI CI	(B) 121.6	-19.9	-179.9	1.261	$C^{1}-C^{4}$	0.01	-0.44	0.33	0.01	0.02	
6.371	$ \underbrace{ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	(A) 122.5	16.2	-175.4	1.279	$0.03 \\ C^1 - C^4$	-0.04	-0.29	-0.36	0.09	0.24	124
	CI	(B) 124.7	18.0	-175.4	1.279	$0.00 \\ C^1 - C^4$	0.00	-0.45	0.35	-0.01	-0.13	
6.372	$Me - SO_{2} + Cl Cl Me$ $N = SO_{2} + SO_{3} + Cl Cl Me$ $N = SO_{3} + Cl Cl Me$ $Cl Cl Cl$	127.7	5.0	-176.8	1.298	0.01 C ¹ –C ⁴	0.01	-0.29	0.35	0.16	-0.01	124
6.373	$Me - SO_2 H U Cl Cl Cl N = SO_3 = O$	(A) 122.4	10.8	175.2	1.269	$0.01 \\ C^1 - C^4$	-0.01	0.38	0.22	-0.10	-0.11	124
	Me	(B) 122.4	-24.2	175.2	1.269	$0.01 \\ C^1 - C^4$	-0.01	-0.39	-0.39	-0.10	-0.11	
6.374	SO_2 H $Cl Cl H$ N = 0	(A) 121.4	13.4	179.9	1.307	$0.02 \\ C^1 - C^4$	0.03	-0.40	0.34	0.04	0.00	124
	Me	(B) 121.4	-22.3	179.9	1.307	$0.02 \\ C^1 - C^4$	0.03	0.37	-0.47	0.04	0.00	
6.375	SO_2 H Cl Cl Cl N= 3 Me Cl	125.4	-8.3	-168.9	1.282	0.01 C ¹ –C ⁴	0.01	0.32	-0.15	-0.20	-0.32	124

6 376	SO_2 H Br Br Me	(A) 122.9	14.9	177.8	1.314	$0.00 \\ C^{1}-C^{4}$	0.00	0.42	-0.31	-0.04	0.01	100
	Me Br	(B) 122.9	-22.2	177.8	1.314	$0.00 \\ C^{1}-C^{4}$	0.00	-0.37	0.42	-0.04	0.01	128
6.377	$Me - SO_{2} - SO_{2} - Pr$	120.4	-2.3	-174.7	1.278	$0.01 \\ C^1 - C^4$	0.01	0.23	-0.29	-0.11	-0.24	120
6.378	$CI - SO_2 - SO_2 - CI - C$	1 133.1	-0.6	-179.6	1.250	$0.00 \\ C^1 - C^6$	0.00	0.00	0.01	-0.04	0.121	133
6.379	$Me - SO_2 - SO_2 - Ne = \begin{pmatrix} CI & CI & CI \\ S & SO_2 - Ne \\ CI & CI \\ CI & CI$	129.7	7.2	-155.0	1.269	C^1 - C^4	0.01	0.31	-0.37	-0.60	-1.36	133
6 380	$CI - SO_2 H - CI CI H SO_2 - CI$	(A) 121.1	19.1	-169.1	1.266	$\begin{array}{c} 0.02 \\ C^{1}-C^{4}, \\ C^{7}-C^{10} \end{array}$	0.01	0.22	-0.35	0.17	0.18	10.4
6.380		(B) 121.1	-9.5	-171.4	1.272	$ \begin{array}{c} \hline 0.02 \\ C^{1}-C^{4}, \\ C^{7}-C^{10} \end{array} $	0.01	-0.40	0.40	0.17	0.18	124

Примітки: ¹ Нумерація атомів в структурних формулах, що необхідна для розгляду їх структурних особливостей, не завжди відповідає правилам номенклатури. ² RMSD – середньо-квадратична площина, в межах наведеної точності Å. ³ (A), (B), (C) – симетрично незалежні молекули в елементарній комірці однієї структури, або структурно незалежні частини молекули з розупорядоченими напівхіноїдними циклами.

За прогнозом за «Тагtu Models" стеричний вплив *пери*-протону бензольного ядра і атому Хлору в α -положенні хіноїдного ядра на групу SO₂ має бути практично однаковим і реалізовуватися в збільшенні валентного кута C=N–S до 133 град (див. підрозділ 6.1). За уточненими даними величина кута C=N–S становить 133 град, якщо SO₂-група розвернута в бік Хлору (*цис*-ізомер), і 132 град, якщо вона розвернута в бік конденсованого бензольного кільця (*транс*-ізомер) (див. табл. 6.20). Між тим, за даними РСА кут C=N–S дорівнює 129,4 град в N-фенілсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонмоноіміні **6.360** і 127.5 град в 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,2,3,3-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіні **6.361**, що помітно менше модельного значення. Однак при цьому спостерігається значне відхилення зв'язку C=N і атому S від площини супряженої системи (C¹–C¹⁰ в нафтохіноніміні **6.360** і C¹–C⁴, C⁷–C¹⁰ в сполуці **6.361**), торсіонні кути C²=C³–C⁴=N дорівнюють 162,9 і 151.2 град відповідно в сполуках **6.360** і **6.361**, відхилення атому Сульфуру від площини

супряженої системи є ще більш значними – 1.16 і 1.44 Å, відповідно (див.табл.6.20). Таким чином, тут реалізується переважно один зі згаданих способів компенсації напруги, а саме зміна торсіонних кутів в супряженій хіноніміновій або напівхіноїдній системі. Слід зауважити, що цей спосіб також збільшує реакційну доступність зв'язку C=N і може розглядатися як її стерична активація. Напівхіноїдна структура **6.361** проявляє ACH3 C=N – взаємодіє, наприклад, зі спиртами за зв'язком C=N за схемою 1,2-приєднання [472] з утворенням сполуки **6.388** хінолідної будови (схема 6.99).



Ідеалізоване значення кута C=N–S в стерично ненапружених структурах **6.362–6.366** становить, за даними "Tartu Models", 124 град. Природно, ACH3 C=N при цьому проявлятися не повинна. Діапазон актуальних величин кутів за даними PCA (від 121,0 і до 123,6 град, див. табл. 6.20) є досить близьким до модельних значень і збігається з отриманими даними в розділі 6.11. Фрагмент C=N–S лежить переважно в площині π -системи напівхіноїдного фрагменту: відхилення торсіонних кутів C²=C³–C⁴=N від ідеального значення 180 град становить 2.1–14.8 град, відхилення атомів Сульфуру від середньо-квадратичної площини – від 0.06 до 0.41 Å (див. табл. 6.20).

Напівхіноїдні сполуки **6.362–6.365** мають дві (A, B) або три (A, B, C) кристалічні структури, що обумовлено наявністю, в першу чергу, енантіомерів:



X = Cl (**6.362, 6.363**), H (**6.364, 6.365**)

Як показано в розділі 5, напівхіноїдні структури **6.362, 6.363**, які містять в α положенні атом Гідрогену біля *sp*³-гібридного атому Карбону, не мають ACH3 C=N, однак можуть елімінувати одну молекулу HCl з утворенням відповідних 2,3-дихлор-1,4-нафтохінонмоноімінів. В умовах проведення реакції сполук **6.362, 6.363** зі спиртами відбувається їх дегідрохлорування, а потім хіноніміни **6.360**, що утворилися і які мають ACH3 C=N, приєднують молекулу спирту за схемою 1,2приєднання з утворенням хінолідних структур (схема 6.100).



6.360, 6.363, Ar = C₆H₅ (a), 4-CH₃C₆H₄ (b), 4-ClC₆H₄ (b); **6.381,** Ar = C₆H₅ (a–r), 4-CH₃C₆H₄ (μ -3), 4-ClC₆H₄ (μ , κ); Alk = CH₃ (a, μ , μ), C₂H₅ (**6**,e, κ); C₄H₉ (r,3)

Непрямим підтвердженням цього є відсутність 1,2-приєднання спиртів до сполук **6.364–6.366**, що мають атоми Гідрогену біля обох sp^3 -гібридних атомів Карбону. При взаємодії спиртів з 4-арилсульфоніліміно-2,3-дихлор-1-оксо-1,2,3,4тетрагідронафталінами **6.364–6.366** спочатку відбувається дегідрохлорування з відходом атому Cl з положення 5 і утворенням N-арилсульфоніл-2-хлор-1,4нафтохінонмоноімінів, що не мають АСНЗ C=N. Останні в результаті гідролизу утворюють 2-хлор-1,4-нафтохінони (схема 6.101).



6.365, 6.382, 6.383, Ar=4-CH₃C₆H₄ (**6**), 4-ClC₆H₄ (**B**); Hlg = Cl (**6.375, 6.383, 6.384**), Br (**6.382, 6.385**)

Структура похідних 1,4-бензохінонмоноімінів 6.367-6.377 підпорядковується спостерігаються нафтохінонімінів закономірностям, для похідних ЩО 6.360-6.36.366. У всіх випадках реалізується ізомер з найменшим ступенем відштовхування між сульфонільною групою і замісником при α-атомі Карбону відносно подвійного зв'язку C=N. Стерична напруга, що спостерігається, переважно компенсується відхиленням атомів N і S від площини зв'язку C=N, і тільки в Nфенілсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноіміні 6.367 вона призводить до збільшення валентного кута C=N-S до величини 132,5 град. У циклогексенових структурах 6.368 і 6.369 ці кути, за даними РСА, є істотно меншими – 125.7 і 124.7 град, відповідно. У разі хіноніміну 6.367 є очевидним сильний вплив супряженню π-зв'язку групи C=N з π-системою хіноїдного циклу, який перешкоджає відхилення зв'язку C=N від площини і сприяє компенсації стеричної напруги за рахунок збільшення валентного кута C=N-S. Супряження в напівхіноїдних циклах сполук 6.368 і 6.369 є значно слабкішими, і тут спостерігається зворотна ситуація відхилення зв'язку C=N від площини в цьому випадку є енергетично переважнішим. Це підтверджується величинами торсіонних кутів C²=C³-C⁴=N (174.6 град в

хіноніміні **6.367**, 146.9 і 143.8 град в напівхіноїдних структурах **6.368** і **6.369**, відповідно) і величинами відхилень атомів Сульфуру від площини циклів (0.27 Å в хіноніміні **6.367**, 1.55 і 1.69 Å в напівхіноїдних структурах **6.368** і **6.369**, відповідно). Це повністю є аналогічним закономірності, виявленої для нафтохінонімінів, в яких для напружених структур **6.360** і **6.361** величина валентного кута C=N–S знаходиться в зворотній залежності від ступеню відхилення зв'язку C=N від площини циклу. Цікаво, що в даному випадку, судячи з порівняльними величинами валентних кутів, супряжена система бензохінонмоноіміну **6.367** сильніше взаємодіє з π -зв'язком C=N, ніж супряжена система нафтохінонмоноіміну **6.360**. Очевидно, локалізація більш сильного супряження в бензольному кільці нафтохіноїдного фрагменту сприяє ослабленню його в конденсованому хінонімінному фрагменті за рахунок сильного інкорпорування π -електронів загального C=C зв'язку. Це підтверджується і порівнянням довжин зазначених C=C зв'язків (C²=C³ 1.415 Å в хіноніміні **6.360** і 1.341 Å в хіноніміні **6.367**) – перша є значно довшою за рахунок участі в ароматичному супряженні.

Аналіз молекулярної геометрії 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-ону 6.368 показує, що стеричне відштовхування сульфонільного фрагменту від групи CCl₂ (два атоми Хлору при *sp*³-гібридному α-атомі Карбону) більше, ніж від групи CCl (один атом Хлору при sp^2 -гібридному α-атомі Карбону). Для двох атомів Хлору в екваторіальному положенні торсіонні кути C=C-C-Cl дорівнюють 178.9 і 170,0 град, відповідно. Ймовірно, загальний негативний заряд двох атомів збільшує ефективний вандерваальсовий радіус групи CCl₂, нівелюючи виграш у відстані між атомами Хлору і Оксигену сульфонільної групи, що відбувається за рахунок відхилення атому C⁵ від площини π-системи на 0.63 Å (конформація циклу – софа). В даному випадку спостерігається ізомер з *транс*-розташуванням сульфонільної і дихлорметильної груп відносно зв'язку C=N. В 4-(4-толілсульфоніл)іміно-3,5-диметил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-оні 6.369 реалізується подібний сценарій, проте за участю метильної групи і атому Хлору в екваторіальному положенні (кути С=С-С-СН₃ дорівнюють 175,0 і 179,0 град) замість двох атомів Метильна група, незважаючи на Хлору. незначну електронегативність, має суттєвий стеричний об'єм і відштовхується від сульфонільного фрагменту приблизно в тій же мірі, що і атом Хлору в екваторіальному положенні. Можна констатувати наявність атрактивного контакту Н...О 2.26 Å (сума вдв радіусів 2.45 Å) за участю метильного Гідрогену, проте сутьєві величини торсіонного кута C²=C³-C⁴=N (див. вище) свідчать про превалювання відштовхування в даній групи взаємодій.

Кут C=N–S, що спостерігався в напівхіноїдній структурі **6.368**, за даними PCA (125.7 град) є значно меншим прогнозованого (133 град), проте в молекулі спостерігаються високі значення величин відхилення атомів C⁵, N, S від середньоквадратичної площини C¹–C⁴, а також високі значення величини торсіонного кута $C^3-C^4=N-S$ (10,1 град) (див. табл. 6.20). Напівхіноїдна структура **6.368** повинна мати ACH3 C=N.

Дуже близькі результати спостерігаються також для 4-(4-толілсульфоніл)іміно-3,5-диметил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-ону **6.369**: прогнозований кут C=N-S становить 133 град, кут C=N-S за даними PCA – 124,7 град при великих відхиленнях атомів C⁵, N, S від середньо-квадратичної площини C¹–C⁴ і великій величині торсіонного кута C³–C⁴ = N–S (див.табл.6.20).

Спирти приєднуються до циклогексену **6.368** за схемою 1,2-приєднання з утворенням хінолідної структури без елімінування атомів Хлору (схема 6.102).



6.368, Ar = 4-CH₃C₆H₄ (**a**), 4-ClC₆H₄ (**б**); **6.386**, Ar = 4-CH₃C₆H₄ (**а**-г), 4-ClC₆H₄ (**д**-з); Alk = CH₃ (**а**,д), C₂H₅ (**б**,е), C₃H₇ (**в**,ж), C₄H₉ (г,з)

В напівхіноїдних структурах **6.370–6.376** спостерігається однакова стерична обстановка навколо фрагменту C=N–S: в α -положеннях циклогексенового ядра є атом Cl або група Me в екваторіальному положенні (торсіонні кути C²=C³–C⁴=N 168.9–179.9 град) при *sp*²-гібридному атомі Карбону, і група CHHlg з атомом галогену в аксіальному положенні (торсіонні кути C³–C⁴–C⁵–Hlg 65.9–81.7 град) при *sp*³-гібридному атомі Карбону. У всіх структурах реалізується *цис*-розташування сульфонільного фрагменту і групи CHHlg, як найменш стерично утруднене. Конформація напівхіноїдного циклу в структурах **6.370–6.376** – напівкрісло з протилежними за знаками відхиленнями *sp*³-гібридних атомів C_α і C_β. У цих сполуках зв'язок C=N не виявляє властивостей ACH3, за прогнозом "Tartu Models" кут C=N–S становить 124 град (128 град для бромпохідного **6.376**), за даними PCA – від 121.4 до 125.4 град. Відхилення атому Сульфуру від площини супряженого

хіноїдного фрагменту закономірно є невеликим (0.01-0.32 Å) і дуже близьким до аналогічних значень для похідних нафтохінону.

В 4-фенілсульфоніліміно-3,5-диметил-2,5,6-трибром-2-циклогексен-1-оні **6.376** біля sp^3 -гібридного атому Карбону С⁵ знаходиться атом Брому, який надає більший стеричний вплив, ніж атом Хлору в сполуках **6.370–6.375**, відповідно кут C=N–S, прогнозований за «Tartu Models", становить 128 град, а за даними PCA – 122.9 град, торсіонний кут C³–C⁴=N–S в обох енантіомерах складає 14.9 і -22.2 град при дуже незначних відхиленнях атомів N і S від середньо-квадратичної площини C¹–C⁴. В результаті АСНЗ C=N є відсутнім.

Напівхіноїдні структури **6.370–6.376**, які мають *цис*-положення сульфонільного фрагменту і групи CHHlg, не виявляють ACH3 C=N. Однак, наприклад сполуки **6.370**, **6.371** і інші 2,3,5,6,6-пентахлор-4-арилсульфоніліміно-2-циклогексен-1-они зі спиртами реагують з утворенням в якості кінцевих продуктів 2,3,5,6-тетрахлор-4-арил-сульфоніламідо-4-алкокси-2,5-циклогексадієн-1-онів (схема 6.103).



Ar=C₆H₅ (**6.371**), 4-CH₃C₆H₄ (**6.370**), 4-ClC₆H₄ (**6.389**); **6.390**, Ar=C₆H₅ (**a**-**b**), 4-CH₃C₆H₄ (**г**-ж), 4-Cl C₆H₄ (**3**); Alk=CH₃ (**a**), C₂H₅ (**6**,д), C₃H₇ (**e**), *uзо*-C₃H₇ (**3**), C₄H₉ (**B**,ж)

Очевидно, на першій стадії відбувається елімінування молекули HCl з утворенням 2,3,5,6-тетрахлор-N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів **6.367**, що мають ACH3 C=N і реагують зі спиртами. Хіноніміни, що утворюються в реакційній суміші, не вдається виявити.

Природно, що в 4-(4-толілсульфоніл)іміно-5-метил-2-ізопропіл-5,6-дихлор-2циклогексен-1-оні **6.377**, у якому відсутній замісник в одному з α -положень циклогексенового ядра відносно зв'язку C=N, реалізується *транс*-конфігурація сульфонільного і хлорметильного фрагментів, що мінімізує відштовхування між ними. При цьому стерична напруга в фрагменті C=N-S є відсутньою повністю, кут C=N-S дорівнює 120,4 град, що практично відповідає ідеальному значенню 120 град при подвійному зв'язку. Фрагмент C=N-S також лежить в площині (торсіонний кут C²=C³-C⁴=N дорівнює 2.3 град, відхилення атому S – 0.24 Å). Конформація ненасиченого циклу в цьому випадку є також напівкріслом.

Особливості реалізації стеричної напруги в молекулі N,N'-ди-(4-хлорфенілсульфоніл)-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондііміну **6.378** з групами ArSO₂, що знаходяться в *транс*-положеннях, принципово подібні до структури **6.367**. Спостерігається ідеально плоска будова хінондіімінного ядра C^1-C^6 , дуже невеликі відхилення атомів N і S від цієї площини (0.04 і -0,12 Å, відповідно), практично ідеальна величина торсіонного кута $C^2=C^3-C^4=N$ (179,6 град), що обумовлено утриманням зв'язку C=N в площині циклу за рахунок супряження. Як результат, стерична напруга викликає збільшення кута C=N-S до 133.1 град при прогнозованому за "Tartu Models" куті в 133 град (див.табл.6.20), що призводить до прояву ACH3 C=N.

В 1,4-ди(4-толілсульфоніл)іміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексені **6.379**, отриманому на основі тетрахлордііміну, реалізується ізомер з *транс*-положенням сульфонільних і дихлорметильних груп, відштовхування яких сильніше, ніж сульфонільної і арилхлоридної груп, як і в структурі **6.368**. Кути C=N–S становлять 129,7 град (прогнозоване значення також 133 град), при цьому весь фрагмент C=N–S відхиляється від площини π -системи (відхилення торсіонних кутів C²=C³–C⁴=N від ідеального значення становить 25.0 град, відхилення атомів Сульфуру від площини – 1.36 Å). Таким чином, тут реалізується змішаний тип компенсації стеричної напруги – невелике збільшення валентного кута C=N–S при одночасному відхиленні від площини зв'язку C=N, що свідчить на користь прояву властивостей АСНЗ C=N. Це підтверджується реакційною здатністю сполуки **6.379**: відбувається приєднання молекули спирту без елімінування атомів Хлору (схема 6.104).



 $Ar = 4-CH_3C_6H_4$ (**a**), $4-ClC_6H_4$ (**6**)

Слід відзначити, що на відміну від 2,3,5,6-тетрахлор-N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів, які приєднують дві молекули спирту за двома зв'язками C=N, напівхіноїдні структури 6.379 приєднують тільки одну молекулу спирту.

В 1,4-ди(4-хлорфенілсульфоніл)іміно-5,6-дихлор-1,2,3,4-тетрагідронафталіні 6.380, аналогічно напівхіноїдній структурі 6.362, реалізується ізомер з *цис*розташуванням сульфонільної і хлорметильної груп, що забезпечує мінімізацію відштовхування. У цієй сполуці прогнозований кут C=N–S, який дорівнює 124 град, ACH3 C=N не проявляється. За даними PCA кути C=N–S в сполуці 6.380 складають 121.1 град, відхилення за торсійним кутом $C^2=C^3-C^4=N$ дорівнює 8.6–10.9 град, відхилення атомів Сульфуру – 0.18 Å (див. табл.6.20). У структурах 6.379 і 6.380 конформація ненасиченого циклу – напівкрісло.

Таким чином, стерична напруга в N-арилсульфонілпохідних 1,4-бензо-(нафто)хінонмоно- і діімінах і в напівхіноїдних структурах на їх основі реалізується в ряді структурних змін, що підкорюються системним закономірностям. З двох можливих *цис*- і *транс*-ізомерів відносно подвійного зв'язку С=N в ході синтезу завжди утворюється ізомер, в якому мінімізована стерична напруга між сульфонільною групою і замісником при α-карбоновому атомі хіноїдного циклу відносно імінного зв'язку, безвідносно до інших досліджених структурних особливостей сполук. Найбільше відштовхування забезпечує наявність в αположенні об'ємного замісника (атом Хлору або метильна група) в екваторіальній орієнтації, причому відштовхування дихлорметильної групи або ж метилхлорметильного фрагменту при sp^3 -гібридному атомі Карбону є більшим, ніж від арилхлоридного/арилметильного фрагменту. Конденсований бензольний цикл в нафторяду також викликає істотне стеричне утруднення, однак менше, ніж перераховані вище замісники. Наявність монохлорметильної групи в α-положенні при *sp*³-гібридному атомі Карбону з аксіальним положенням Хлору практично не викликає помітного відштовхування – його величина є лише трохи більшою, ніж в разі атому Гідрогену у відповідному положенні.

Стеричне утруднення в сполуках, що мають об'ємні екваторіально розташовані замісники в обох α -положеннях, проявляється двома конкуруючими засобами: відхиленням фрагменту C=N–S від площини циклу (при цьому значення торсіонних кутів C²=C³–C⁴=N може досягати 36 град, відхиленням атому Сульфуру від площини – 1.69 Å), або/та збільшенням валентного кута C=N–S до величин, близьких до передбачених за «Tartu Models" (132–133 град). Останній спосіб реалізується рідше, і основною причиною для цього можна вважати наявність значного супряження в хінонімінному/хінондіімінному циклі, що перешкоджає скручуванню π -системи з відхиленням її від площини.

РАЗДІЛ 7. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

7.1. Експериментальна частина до розділу 2

IЧ спектри синтезованих сполук знімали на спектрофотометрі UR-20 в таблетках КВг та в розчині хлороформу. Спектри ЯМР ¹Н і ЯМР ¹³С отримали на приборі Varian VXR-300 з робочою частотой 300 МГц для ЯМР ¹Н та 75.4 МГц для ЯМР ¹³С, відносно ТМС.

ТСХ проводили на пластинах Silufol UV-254. В якості розчинника використовували хлороформ, в якості елюенту – бензен-етилацетат (10:1), або бензен-гексан (1: 10), прояв УФ світлом.

Квантово-хімічні розрахунки усіх досліджених молекул N-заміщених *n*-хінонімінів **2.1–2.11** виконані на PC (процессор AMD-K-6) напівемпіричним методом з використанням пакету програм MOPAC 6.

Квантово-хімічні розрахунки хінонімінів **2.65а,г** виконані з використанням пакету Firefly QC [316], який частково заснований на початковому коді пакету GAMESS (US) [317]. Оптимізація за всіма геометричними параметрами хінонімінів **2.65а,г** виконана методом DFT (B3LYP) з використанням базисного набору 6-31+G(d). Пошук переходних станів здійснювався з використанням стандартної процедури оптимізації структури.

Вихідні сполуки **2.14б, в, д, ж, 2.37а, б, 2.42а, б** синтезовані за методиками, наведеними в роботі [315].

Синтез N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів 2.22а–в – 2.24а–в, 2.37а,6, 2.42а,6 проводили окисненням відповідних N-замещених *пара*амінофенолів тетраацетатом свинцю в етановій кислоті [315]. 4-Аміно-N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]феноли отримали ацилюванням 1,4-амінофенолів відповідними N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]хлоридами в суміші ДМФА–CH₃CO₂H, 1:3 в присутності безводного ацетату натрію за методикою, описаною в роботі [315].

Характеристики синтезованих сполук наведені в таблиці Б.1.

N-(N-Арилсульфоніларилімідоїл)-2-хлор-1,4-амінофеноли 2.15б, в, д, ж, N-(Nарилсульфоніларилімідоїл)-2,6-дихлор-1,4-амінофеноли 2.17б, в, д, ж, N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-3,5-диметил-2-хлор-1,4-амінофеноли 2.35а, б, N-(N-арилсульфонілбензімідоїл-3,5-диметил-2,6-дихлор-1,4-амінофеноли 2.40а, б, N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-2,6-диметил-3-хлор-1,4-амінофеноли 2.43а, б. В розчин 0.01 моль відповідного хіноніміну **2.146, в, д, ж, 2.166, в, д, ж, 2.34а, б, 2.36а, б, 2.42а, б** в 5 мл осушеного хлороформу пропускають струм сухого газоподібного хлороводню впродовж 20–30 хв. Розчин яснішає і випадає яскраво-жовтий осад. В процесі фільтрування під впливом вологи повітря осад знебарвлюється. Осад промивають невеликою кількістю етанової кислоти, сушать і перекристалізовують з етанової кислоти. Характеристики синтезованих сполук **2.156, в, д, ж, 2.176, в, д, ж, 2.35а, б, 2.40а, б, 2.43а, б** наведені в таблиці А.1.

N-(N-Арилсульфоніларилімідоїл)-2,3,6-трихлор-1,4-амінофеноли 2.196, в, д, ж, N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-2,6-диметил-3,5-дихлор-1,4-амінофеноли 2.45а, б. В розчин 5 ммоль відповідного хіноніміну **2.186, в, д, ж, 2.44а, б** в 5 мл диметилформаміду пропускають газоподібний хлороводень впродовж 40–45 хв. до знебарвлення реакційного розчину. Реакція є екзотермічною, тому температура в ході реакції підвищується. Після охолодження реакційну масу розбавляють 5 мл суміші етанової кислоти і води в співвідношенні (1:1). Безбарвний осад, що утворюєся, фільтрують, промивають водою, сушать. Перекристалізовують з етанової кислоти. Характеристики сполук **2.196, в, д, ж, 2.45а, б** наведені в таблиці А.1.

N-(N-Арилсульфоніларилімідоїл)-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-амінофеноли 2.216,в,д,ж. В розчин 5 ммоль хіноніміну **2.206,в,д,ж** в 5 мл диметилформаміду пропускають струм сухого газоподібного хлороводню, заздалегідь підігрівши реакційний розчин до 60–70°С. Впродовж 30–40 хв. розчин яснішає і випадає жовтий осад, який дуже швидко знебарвлюється. Його фільтрують, промивають етановою кислотою, сушать. Перекристалізовують з етанової кислоти. Характеристики сполук **2.216,в,д,ж** наведені в таблиці А.1.

Хлорзаміщені N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохіноніміни 2.16б,в,д,ж, 2.18б,в,д,ж, 2.20б,в,д,ж, 2.22б,в,д,ж, 2.39а,б, 2.41а,б, 2.44а,б, 2.46а,б. До 5 ммоль відповідного амінофенолу 2.156,в,д,ж, 2.176,в,д,ж, 2.196,в,д,ж, 2.216,в,д,ж, 2.38а,б, 2.40а,б, 2.43а,б, 2.45а,б в 10 мл етанової кислоти при комнатній температурі і перемішуванні додають 6.5 ммоль тетраацетату свинцю. Реакція є екзотермічною, тому реакційний розчин охолоджують. До реакційної маси додають 2 мл етиленгліколю і перемішують впродовж 2 хв. Осад відфільтровують, промивають етанолом, сушать. Перекристалізовують з етанової кислоти. Характеристики сполук 2.166,в,д,ж, 2.186,в,д,ж, 2.206,в,д,ж, 2.226,в,д,ж, 2.39а,б, 2.41а,б, 2.44а,б, 2.46а,б наведені в таблиці А.1.

N-(N-Арилсульфоніларилімідоїл)-2-бром-1,4-амінофеноли 2.47б, в, ж, N-(Nарилсульфоніларилімідоїл)-2,6-дибром-1,4-амінофеноли 2.49б, в, ж. В розчин 0.01 моль відповідного хіноніміну **2.146,в,ж, 2.486,в,ж** в 10 мл етанової кислоти при перемішуванні порціями вносять 2 мл 46 %-ної бромистоводневої кислоти. Розчин здобуває яскраво-жовтий колір. При подальшому перемішуванні та охолодженні реакційний розчин світлішає і випадає жовтий осад. При фільтруванні під впливом вологи повітря жовтий осад починає знебарвлюватися. Його сушать і перекристалізовують з етанової кислоти. Характеристики сполук **2.476,в,ж, 2.496,в,ж** наведені в таблиці А.1.

N-(N-Арилсульфонілбензімідоїл)-2,3,6-трибром-1,4-амінофеноли 2.516,в, N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-2-бром-3,5-диметил-1,4-амінофеноли 2.53а,6, N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-2,6-дибром-3,5-диметил-1,4-амінофеноли 2.55а,6. В розчин 0.01 моль відповідного хіноніміну 2.37а,6, 2.506,в, 2.54а,6 в 30 мл ДМФА при перемішуванні і нагріванні (до 110° С у разі сполук 2.506,в, до 70° С – у разі сполук 2.37а,6, 2.54а,6) вносять 10 мл 46 %-ної бромистоводневої кислоти. Перемішують 5 хв. Колір реакційного розчину стає помаранчевим. Після охолодження реакційний розчин розбавляють 20 мл води; у разі сполук 2.376, 2.54а,6 осад випадає без додавання води. Безбарвний осад фільтрують, перекристалізовують з етанової кислоти. Характеристики сполук 2.516,в, 2.53а,6, 2.55а,6 наведені в таблиці А.1.

Бромзамещені N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-бензохіноіміни 2.486, в, ж, 2.506, в, ж, 2.526, в, 2.54а, б, 2.56а, б. Синтезовані з відповідних амінофенолів 2.476, в, ж, 2.496, в, ж, 2.516, в, 2.53а, б, 2.55а, б аналогично попереднім хлорзаміщеним хінонімінам окисненням тетраацетатом свинцю в етановій кислоті. Характеристики сполук 2.486, в, ж, 2.506, в, ж, 2.526, в, 2.54а, б, 2.56а, б наведені в таблиці А.1.

Гідрохлорування N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів 2.22а–в–2.24а–в, 2.31а–в–2.33а–в, 2.37а,б, 2.39а,б, 2.42а,б, 2.45а,б. Через розчин 0.01 моль хінонмоноіміну 2.22а–в–2.24а–в, 2.31а–в–2.33а–в, 2.37а,б, 2.39а,б, 2.42а,б, 2.45а,б в 5 мл осушеного хлороформу пропускають струм сухого газоподібного хлороводню впродовж 25–35 хв. Реакційний розчин світлішає і випадає безбарвний осад. Його фільтрують, промивають невеликою кількістю етанової кислоти, сушать і перекристалізовують з етанової кислоти.

Характеристики синтезованих сполук наведені в таблиці Б.2.

Хлорзаміщені N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміни 2.31а-в-2.33а-в, 2.39а,б, 2.41а,б, 2.44а,б, 2.46а,б. До 5 ммоль відповідного амінофенолу **2.25а-в-2.27а-в, 2.38а,б, 2.40а,б, 2.43а,б, 2.45а,б** в 10 мл етанової кислоти при кімнатній температурі і інтенсивному перемішуванні додають 6.5 ммоль тетраацетату свинцю. Відбувається екзотермічна реакція, тому реакційний розчин охолоджують. До реакційної маси додають 2 мл етиленгліколю і перемішують впродовж 2 хв. Жовтий осад фільтрують, промивають метанолом і сушать. Перекристалізовують з етанової кислоти.

Характеристики синтезованих сполук наведені в таблиці Б.З.

Гідробромування N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів 2.146,в,ж, 2.22а–в–2.24а–в, 2.34а–в–2.36а–в, 2.37а,6, 2.486,в,ж, 2.506,в,ж, 2.54а,6. В розчин 0.01 моль відповідного хінонмоноіміну 2.146,в,ж, 2.22а–в–2.24а– в, 2.34а–в–2.36а–в, 2.37а,6, 2.486,в,ж, 2.506,в,ж, 2.54а,6 в 10 мл етанової кислоти при перемішуванні і нагріванні до 50–60°С порциями вносять 2 мл 40%-ної бромистоводневою кислоти. Реакційний розчин світлішає. При додаванні води випадає безбарвний осад, який відфільтровують и перекристалізовують з етанової кислоти.

Характеристики синтезованих сполук наведені в таблиці Б.4.

Бромзаміщені N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміни 2.34а–в–2.36а–в, 2.486,в,ж, 2.506,в,ж, 2.526,в,ж, 2.54а,б, 2.56а,б. До 5 ммоль відповідного амінофенолу 2.28а–в–2.30а–в, 2.476,в,ж, 2.496,в,ж, 2.516,в,ж в 10 мл етанової кислоти при кімнатній температурі и інтенсивному перемішуванні додають 6.5 ммоль тетраацетату свинцю. Має місце екзотермічна реакція, тому реакційний розчин охолоджують. До реакційної маси додають 2 мл етиленгліколю і перемішують впродовж 2 хв. Жовтий осад фільтрують, промивають метанолом і сушать. Перекристалізовують з етанової кислоти.

Характеристики синтезованих сполук наведені в таблиці Б.5.

Гідрохлорування 3-метил-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохіноніміну 2.58. В розчин 7 ммоль хіноніміну 2.58 в 10 мл безводного хлороформу пропускають струм сухого хлороводню до випадіння безбарвного осаду 3-метил-4-N-фенілсульфоніл-6-хлор-1,4-амінофенолу 2.59. Вихід 93%, т.пл. 136–137°С (з АсОН). Знайдено, %: Cl 11.74, 11.86. $C_{13}H_{12}CINO_3S$. Обчислено, %: Cl 11.91. Будова сполуки 2.59 доведена за допомогою спектру ЯМР ¹Н продукта його окиснення – 3-метил-N-фенілсульфоніл-6-хлор-1,4-бензохіноніміну. Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.ч.: 6.69 к (1H, H²), 8.40 с (1H, H⁵), 2.08 д (3H, CH₃).

Гідрохлорування 2-R-9(H)-оксодибензо[с,е][1,2]тіазин-5,5-діоксидів 2.60а,б. Через розчин 4 ммоль хіноніміну 2.60а,б в суміші 30 мл бензену і 30 мл ацетону барботують при температурі 20–25°С сухий хлороводень до знебарвлення. Реакційний розчин обробляють активованим вугіллям, відфільтровують, упарюють у вакуумі до випадіння осаду. Безбарвний осад фільтрують і кристалізують з бензену. Вихід сполуки **2.61a** 65 %, т.пл. 242–243°С. Знайдено %: N 4.73. С₁₂H₈ClNO₃S. Обчислено %: N 4.97. Вихід сполуки **2.61б** 73 %, т.пл. 238–240°С. Знайдено %: N 4.52. С₁₂H₇Cl₂NO₃S. Обчислено %: N 4.43.

В спектрах ЯМР ¹Н сполук **2.61а,6** присутні два дублети в областях б 7.11–7.13 м.ч. (Н⁷) і б 7.14–7.18 м.ч. (Н⁸) з константою спін-спінової взаємодії 8.4–8.7 Гц, що характерно для фенільних протонів зі взаємним *орто*розташуванням.

Гідрохлорування 2-метил-N-фенілсульфоніл-6-хлор-1,4-бензохіноніміну 2.62. В розчин 2 ммоль хіноніміну **2.62** в 5 мл крижаної етанової кислоти пропускають сухий хлороводень до знебарвлення реакційного розчину. Розчин упарюють до випадіння безбарвного кристалічного осаду. Вихід сполуки **2.63** 91 %, т.пл. 186–187°С. (186–187°С [346]).

4-Аміно-N-ацетил(ароїл)феноли 2.64а–е, 4-аміно-N-ацетил(ароїл)-2-хлорфеноли 2.66а–е, 4-аміно-N-ацетил(ароїл)-3-хлорфеноли 2.67а–е і 4-аміно-Nароїл-2(3)-метилфеноли 2.70а–е, 2.72а–е отримують за методикою, наведеною в работі [315]. 4-Аміно-N-ацетил-2,5-диметилфенол 2.83а, 4-аміно-N-ацетил-6ізопропіл-3-метилфенол 2.836, 4-аміно-N-ацетил-5-ізопропіл-2-метилфенол 2.83в отримують за методикою, наведеною в роботі [318].

Характеристики амінофенолів **2.64а–е** відповідають літературним даним – **2.64а** т.пл. 168–169°С (169°С [320]), **2.64б** т.пл. 223–225°С (226–230°С [321, 322]), **2.64в** т.пл. 214–216°С (190°С [323]), **2.64г** т.пл. 212–214°С (221°С [323]), **2.64д** т.пл. 255–256°С (250°С [324]), **2.64е** т.пл. 271–272°С (258°С [325]), **2.676** т.пл. 199–200°С (200–201°С [322]), **2.70а** т.пл. 181–183°С (179–180°С [326]), **2.72а** т.пл. 125–127°С (129–130°С [322, 326]), **2.726** т.пл. 216–218°С (223–225°С [322]).

Характеристики синтезованих сполук наведені в таблиці Б.6.

N-Ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноіміни 2.65а–е, 2.71а–е, 2.73а–е, 2.84а–в. *а.* В 10 мл осушеного хлороформу вносять 0.01 моль відповідного 4-аміно-Nацетил(ароїл)фенолу і при перемішуванні додають 0.012 моль оксиду срібла (І). Суспензію нагрівають до 40°С при інтенсивному перемішуванні впродовж 30 хв, розчин забарвлюється в жовтий колір. З реакційної маси фільтруванням виділяють осад срібла, розчинник відгоняють під вакуумом. Осад хіноніміну, що утворюється, перекристалізовують з суміші бензен–гексан. N-Ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноіміни **2.65а–е, 2.71а–г** з реакційного розчину, отриманого після видалення осаду срібла, не виділяють. Реакційний розчин очищають колонковою хроматографією, упарюють розчинник, отриманий хінонімін у вигляді олії, що не кристалізується, розчиняють у відповідному розчиннику (хлороформ або етанова кислота) і використовують для подальшого гідрогалогенування.

б. N-Ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноіміни отримують окисненням відповідних амінофенолів тетраацетатом свинцю в етановій кислоті за методикою [315]. Перекристалізовують з етанової кислоти або суміші бензен–гексан.

Характеристики синтезованих сполук наведені в таблиці Б.7.

Гідрохлорування N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів 2.65а–е, 2.71а– е, 2.73а–е, 2.84а–в. Через розчин 0.01 моль хінонмоноіміну 2.65а–е, 2.71а–е, 2.73а– е, 2.84а–в в 5 мл осушеного хлороформу пропускають струм сухого газоподібного хлороводню впродовж 20 хв. Реакційний розчин яснішає і випадає безбарвний осад. Його фільтрують і аналізують без додаткового очищення методом ЯМР ¹Н спектроскопії. З метою отримання характеристик чистих речовин і подальшого окиснення осад потім перекристалізовують з бензену.

Характеристики синтезованих сполук наведені в таблиці Б.8.

N-Ацетил(ароїл)-2-метил(2,5-діалкіл)-6-хлор-1,4-бензохінонмоноіміни 2.766–е, 2.87а–в. В 10 мл осушеного хлороформу вносять 0.01 моль відповідного Nацетиламінофенолу **2.746–е, 2.85а–в,** при перемішуванні додають 0.012 моль оксиду срібла (I), суспензію нагрівають до 40°С при інтенсивному перемішуванні впродовж 30 хв, розчин забарвлюється в жовтий колір. З реакційної маси фільтруванням виділяють осад срібла, а розчинник відгоняють під вакуумом. Перекристалізовують з суміші бензен–гексан.

Характеристики синтезованих сполук наведені в таблиці Б.9.

Гідробромування N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів 2.71а–е, 2.73а–е, 2.84а–в. В розчин 0.01 моль хінонмоноіміну в 10 мл етанової кислоти при перемішуванні порціями вносять 2 мл 40%-ної бромистоводневої кислоти. Реакційний розчин світлішає. При додаванні води випадає безбарвний осад. Суміші продуктів гідробромування, що отримані, без подальшого очищення аналізують методом ЯМР ¹Н. З метою отримання характеристик речовин і подальшого окиснення осад потім перекристалізовують з етанової кислоти.

Характеристики синтезованих сполук наведені в таблиці Б.10.

N-Ароїл-6-бром-2-метил-1,4-бензохінонмоноіміни 2.77д,е і N-ацетил-6бром-2,5-діалкіл-1,4-бензохінонмоноіміни 2.88а–в. В 10 мл осушеного хлороформу вносять 0.01 моль відповідного N-ацетил(ароїл)амінофенолу **2.75д,е, 2.86а–в** і при перемішуванні додають 0.012 моль оксиду срібла (І). Суспензію нагрівають до 40°С при інтенсивному перемішуванні протягом 30 хв, розчин забарвлюється в жовтий колір. З реакційної маси фільтруванням виділяють осад срібла, а розчинник відгоняють під вакуумом. Перекристалізовують з суміші гексан–бензен.

Характеристики синтезованих сполук наведені в таблиці Б.11.

7.2. Експериментальна частина до розділу 3

Сполуки 3.1а, б, 3.5а, б синтезовані за методиками, наведенними в роботі [9].

Хлорування сполук 3.1а, 3.56, 3.6а,6, 3.9а,6. В розчин 2 ммоль сполук **3.1а, 3.56, 3.6а,6, 3.9а,6** в 3 мл хлороформу, CH₃CO₂H, ДМФА або суміщі ДМФА–CH₃CO₂H (1:5) пропускають ток сухого хлору зі швидкістю15–20 мл/хв при температурі 25–30 °C. Співвідношення вихідна речовина–хлор контролюють за приростом і варіюють в межах (1:1)–(1:3). Через добу фільтрують осад і перекрісталізовують з етанової кислоти. Умови хлорування, отримані сполуки, а також особливості їх виділення наведені в таблиці Д.1.

Будову отриманих сполук доведено вивченням IЧ спектрів і спектрів ЯМР ¹Н (таблиця В.2).

Характеристики знову отриманих сполук і дані елементного аналізу наведені в таблиці А.2 для індивідуально виділених сполук.

Сполуки **3.11а–в, 3.12а–в** синтезовані за методиками, наведеними в роботі [9]. Температури плавлення отриманих сполук (°С): 141–142 (**3.11а**), 154–155 (**3.11б**), 173–174 (**3.11в**), 133–134 (**3.12а**), 136–137 (**3.12б**), 148–149 (**3.12в**). Спектри ЯМР ¹Н отриманих сполук **3.11а–в** наведені в таблиці В.2.

Хлорування N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохінонімінів 3.11а–в і Nарилсульфоніл-3-метил-1,4-амінофенолів 3.12а–в, 3.20а–в. В розчин 2 ммоль сполук 3.11а–в, 3.12а–в в 3 мл одного з розчинників: хлороформ, CH₃CO₂H, ДМФА або суміш ДМФА–CH₃CO₂H (1:5) пропускають сухий хлор зі швидкістю 15–20 мл/хв при температурі 25–30°С. Співвідношення вихідна речовина–хлор контролюють за приростом і варіюють в межах від (1:1) до (1:5). Умови хлорування отриманих продуктів, а також особливості їх виділення наведені в таблиці Д.2. Всі отримані сполуки перекристалізовують з етанової кислоти.

Склад і будову отриманих сполук доведено даними елементного аналізу та вивченням ІЧ спектрів, спектрів ЯМР ¹Н (таблиця В.2) і спектрів ЯМР ¹³С (таблиця Г.2).

Характеристики знову отриманих сполук і дані елементного аналізу наведені в таблиці А.2 для індивідуально виділених сполук.

Бромування N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохінонімінів 3.11а–в, 3.21а–в і N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-амінофенолів 3.12а–в, 3.20а–в. До розчину 2 ммоль сполук 3.11а–в, 3.12а–в, 3.20а–в, 3.21а–в в 3 мл одного з розчинників: CHCl₃, CH₃CO₂H, суміші ДМФА–CH₃CO₂H (1:5) по краплях при інтенсивному перемішуванні додають розчин брому в такому ж розчиннику, створюючи необхідне молярне співвідношення вихідної речовини з бромом (1:1, 1:3, 1:5, 1:8). Умови бромування, отримані продукти, а також особливості їх виділення наведені в таблиці Д.3. Всі отримані сполуки перекристалізовують з етанової кислоти.

Склад і будову отриманих сполук доведено даними елементного аналізу та вивченням ІЧ спектрів, спектрів ЯМР ¹Н (таблиця В.2) і спектрів ЯМР ¹³С (таблиця Г.2).

Характеристики знову отриманих сполук і дані елементного аналізу наведені в таблиці А.2 для індивідуально виділених сполук.

Гідрохлорування N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохінонімінів 3.11а–в і Nарилсульфоніл-3-метил-6-хлор-1,4-бензохінонімінів 3.25а–в. У розчин 0.01 моль хіноніміну 3.11а–в, 3.25а–в в 5 мл осушеного хлороформу пропускають струм сухого газоподібного хлороводню протягом 15–20 хв. Реакційний розчин світлішає і випадає білий осад. Осад відфільтровують і перекристалізовують з етанової кислоти. Отримані сполуки 3.27а–в, 3.19а–в є ідентичними відповідним продуктам хлорування. При окисненні їх тетраацетатом свинцю за методикою [63, 200] отримують хіноніміни 3.25а–в, 3.27а–в. Характеристики знову отриманих сполук і дані елементного аналізу наведені в таблиці А.2.

Гідробромування N-арилсульфоніл-3-метил-1,4-бензохінонімінів 3.11а–в і N-арилсульфоніл-3-метил-6-бром-1,4–бензохінонімінів 3.26а–в. У розчин 0.01 моль xіноніміну 3.11а–в, 3.26а–в в 10 мл етанової кислоти при перемішуванні порціями вносять 2 мл 46%-ної бромистоводневої кислоти. Реакційний розчин світлішає. При додаванні води випадає білий осад. Осад відфільтровують і перекристалізовують з етанової кислоти. Отримані сполуки 3.18а–в, 3.20а–в є ідентичними відповідним продуктам бромування. При окисненні сполук 3.18а–в тетраацетатом свинцю за методикою [63, 200] отримують хіноніміни **3.26а–в**. Характеристики знову отриманих сполук і дані елементного аналізу наведені в таблиці А.2.

Сполуки 3.29а–в, 3.44а–в синтезують за методиками, наведеними в роботі [9]. Температури плавлення отриманих сполук (°С): 109–111 (3.29а), 88–90 (3.29б), 143–144 (3.29в), 198–199 (3.44а), 181–182 (3.44б), 178–179 (3.44в). Спектри ЯМР ¹Н отриманих сполук 3.29а–в представлені в таблиці В.3.

Хлорування N-арилсульфоніл-2-метил-1,4-бензохінонімінів 3.29а,б, Nарилсульфоніл-2-метил-6-хлор-1,4-бензохінонімінів 3.35а,б та їх відновлених форм 3.44а–в. В розчин 2 ммоль сполук 3.29а,б, 3.35а,б, 3.44а–в в 3 мл хлороформу, CH_3CO_2H , ДМФА або суміщі ДМФА– CH_3CO_2H (1:5) пропускають ток сухого хлору зі швидкістю 15–20 мл/хв при температурі 25–30°С. Співвідношення вихідна речовина–хлор контролюють за приростом і варіюють в межах (1:1)–(1:5). Умови хлорування отриманих сполук, а так само особливості їх виділення наведені в таблиці Д.4. Всі отримані сполуки перекристалізовують з етанової кислоти.

Склад і будову отриманих сполук доведено даними елементного аналізу та вивченням ІЧ спектрів, спектрів ЯМР ¹Н (таблиця В.3) і спектрів ЯМР ¹³С (таблиця Г.2).

Характеристики знову отриманих сполук і дані елементного аналізу наведені в таблиці А.3 для індивідуально виділених сполук.

N-Арилсульфоніл-2-метил-6-хлор-1,4-бензохіноніміни 3.35а,б. Через розчин 0.01 моль хіноніміну **3.29а,б** в 5 мл осушеного хлороформу пропускають струм сухого газоподібного хлороводню протягом 15–20 хв. Розчин світлішає. Осад, що випадає, фільтрують і перекристалізовують з етанової кислоти. Отримані продукти окиснюють еквімолярною кількістю тетраацетату свинцю в крижаній етановій кислоті за методикою [63, 200]. Хіноніміни **3.35а,б**, що утворюються, фільтрують, промивають метанолом і перекристалізовують з етанової кислоти. Характеристики хінонімінів **3.35а,б** наведені в таблиці А.3, дані спектрів ЯМР ¹Н – в таблиці В.3.

Бромування сполук 3.29а–в, 3.44а–в. До розчину 2 ммоль сполук **3.29а–в, 3.44а–в** в 3 мл CHCl₃, CH₃CO₂H, ДМФА, ДМФА–CH₃CO₂H (1:5) по краплях при перемішуванні додають розчин брому в відповідному розчиннику, створюючи необхідне співвідношення вихідна речовина – бром (1:1), (1:3), (1:5), (1:8). Умови бромування отриманих сполук, а так само особливості їх виділення наведені в таблиці Д.5. Всі отримані сполуки перекристалізовують з етанової кислоти.

Склад і будову отриманих сполук доведено даними елементного аналізу та вивченням IЧ спектрів, спектрів ЯМР ¹Н (таблиця В.3) і спектрів ЯМР 13 С (таблица Г.2).

Характеристики знову отриманих сполук і дані елементного аналізу наведені в таблиці А.3 для індивідуально виділених сполук.

Сполуки 3.46а-в – 3.48а-в, 3.57а-в – 3.59а-в синтезують за методиками, наведеними в роботі [9]. Температури плавлення отриманих сполук (°С): 135–136 (3.46а), 116–117 (3.46б), 172–173 (3.46в), 82–84 (3.47а), 116–118 (3.47б), 106–108 (3.47в), 112–113 (3.48а), 121–122 (3.48б), 84–86 (3.48в), 176–177 (3.57а), 172–173 (3.57б), 155–156 (3.57в), 200–202 (3.58а), 200–201 (3.58б), 140–141 (3.58в), 179–180 (3.59а), 173–174 (3.59б). Спектри ЯМР ¹Н отриманих сполук 3.46а-в – 3.48а-в наведені в таблиці В.4.

Хлорування сполук 3.46а–в – 3.48а–в, 3.57а–в – 3.59а–в. В розчин 2 ммоль сполук 3.46а–в – 3.48а–в, 3.57а–в – 3.59а–в в 3 мл СНСl₃, СН₃СО₂Н, ДМФА або суміщі ДМФА–СН₃СО₂Н (1:5) пропускають ток сухого хлору зі швидкістю 15–20 мл/хв при температурі 25–30°С. Співвідношення вихідна речовина–хлор контролюють за приростом і варіюють в межах (1:1)–(1:3). Умови хлорування отриманих сполук, а так само особливості їх виділення наведені в таблиці Д.6. Всі отримані сполуки перекристалізовують з етанової кислоти.

Склад і будову отриманих сполук доведено даними елементного аналізу, вивчення ІЧ спектрів і спектрів ЯМР ¹Н. Дані спектрів ЯМР ¹Н для знову отриманих сполук наведені в таблиці В.4, характеристики нових сполук і дані елементного аналізу – в таблиці А.4.

Бромування сполук 3.46а–в – 3.48а–в, 3.57а–в – 3.59а–в. До розчину 2 ммоль сполук **3.46а–в – 3.48а–в, 3.57а–в – 3.59а–в** в 3 мл CHCl₃, CH₃CO₂H, ДМФА, ДМФА–CH₃CO₂H (1:5) по краплях при перемішуванні додають розчин брому у відповідному розчиннику, створюючи необхідне співвідношення вихідна речовина – бром (1:1, 1:3, 1:5, 1:8). Отримані продукти реакції фільтрують, промивають етановою кислотою і перекристалізовують з етанової кислоти. Умови бромування отриманих сполук, а так само особливості їх виділення наведені в таблиці Д.7.

Склад і будову отриманих сполук доведено даними елементного аналізу (таблиця А.4) і вивченням IЧ спектрів, спектрів ЯМР ¹Н (таблиця В.4) і спектрів ЯМР 13 С (таблиця Г.2).

Гідрохлорування N-арилсульфоніл-2,5-діалкіл-1,4-бензохінонімінів 3.46а-в – 3.48а-в. В розчин 0.01 моль хінонімінів 3.46а-в – 3.48а-в в 5 мл осушеного хлороформу пропускають струм сухого газоподібного хлороводню протягом 15-20 хв.
Реакційний розчин світлішає і випадає білий осад. Осад відфільтровують і перекристалізовують з етанової кислоти. Отримані сполуки **3.60а–в**, **3.62а–в**, **3.64а–в** є ідентичними відповідним продуктам хлорування. При окисненні їх тетраацетатом свинцю за методикою [63, 200] отримують хіноніміни **3.66а–в**, **3.68а–в**, **3.70а–в**. Характеристики знову отриманих сполук і дані елементного аналізу наведені в таблиці Д.7.

Гідробромування N-арилсульфоніл-2,5-діалкіл-1,4-бензохінонімінів 3.46а-в - 3.48а-в. В розчин 0.01 моль хінонімінів 3.46а-в – 3.48а-в в 10 мл етанової кислоти при перемішуванні порціями вносять 2 мл 46%-ної бромистоводневої кислоти. Реакційний розчин світлішає. При додаванні води випадає білий осад. Осад відфільтровують і перекристалізовують з етанової кислоти. Отримують сполуки 3.61а-в, 3.63а-в, 3.65а-в, що ідентичні відповідним продуктам бромування. При окисненні цих сполук тетраацетатом свинцю за методикою [63, 200] отримують хіноніміни 3.67а-в, 3.69а-в, 3.71а-в. Характеристики знову отриманих сполук і дані елементного аналізу наведені в таблиці Д.7.

Сполуки **3.78а,6, 3.79а,6, 3.89а,6, 3.94а,6** синтезують за методиками, приведеними в роботі [9]. Характеристики даних сполук представлені в роботі [70].

Хлорування сполук 3.78а,6, 3.79а,6, 3.89а,6, 3.94а,6. В розчин 2 ммоль сполук **3.78а,6, 3.79а,6, 3.89а,6, 3.94а,6** в 3 мл СНСl₃, CH₃CO₂H, ДМФА або суміщі ДМФА–CH₃CO₂H (1:5) пропускають струм сухого хлору зі швидкістю 15–20 мл/хв при температурі 25–30°С. Співвідношення вихідна речовина–хлор контролюють за приростом і варіюють в межах (1:1)–(1:5). Умови хлорування отриманих сполук, а так само особливості їх виділення наведені в таблиці Д.8. Всі отримані сполуки перекристалізовують з етанової кислоти.

Склад і будова отриманих сполук доведені даними елементного аналізу та вивченням ІЧ спектрів, спектрів ЯМР ¹Н (таблиця В.5) і спектрів ЯМР ¹³С (таблиця Г.2). Характеристики синтезованих індивідуальних сполук наведені в таблиці А.5

Бромування сполук 3.78а,6, 3.79а,6, 3.89а,6, 3.94а,6. До розчину 2 ммоль сполук 3.78а,6, 3.79а,6, 3.89а,6, 3.94а,6 в 3 мл СНСІ₃, СН₃СО₂Н, ДМФА, ДМФА–СН₃СО₂Н (1:5) по краплях при перемішуванні додають розчин брому в відповідному розчиннику, створюючи необхідне співвідношення вихідна речовина–бром (1:1), (1:3), (1:5), (1:8). Отримані продукти реакції фільтрують, промивають етановою кислотою і перекристалізовують з етанової кислоти. Умови бромування отриманих сполук, а так само особливості їх виділення наведені в таблиці Д.9.

Склад і будову отриманих сполук доведено даними елементного аналізу та вивченням IЧ спектрів, спектрів ЯМР ¹Н (таблица В.5) і спектрів ЯМР ¹³С (таблица Г.2).

Характеристики синтезованих індивідуальних сполук наведено в таблиці А.5.

Сполуки 3.97а,6, 3.101а,6 синтезують за методиками, наведеними в роботі [9]. Температури плавлення отриманих сполук (°С): 97–99 (3.97а), 86–88 (3.976), 206–207 (3.101а). Спектри ЯМР ¹Н отриманих сполук 3.29а–в наведені в таблиці В.6.

Хлорування сполук 3.97а,6, 3.101а,6, 3.102а,6, 3.104а. В розчин 2 ммоль сполук **3.97а,6, 3.101а,6, 3.102а,6, 3.104а** в 3 мл CHCl₃, CH₃CO₂H, ДМФА або суміщі ДМФА–CH₃CO₂H (1:5) пропускають ток сухого хлору зі швидкістю15–20 мл/хв при температурі 25–30 °C. Співвідношення вихідна речовина–хлор контролюють за приростом і варіюють в межах (1:1)–(1:5). Осад відфільтровують і перекристалізовують з етанової кислоти. Умови хлорування отриманих речовин, а так само особливості їх виділення наведені в таблиці Д.10.

Склад і будову отриманих сполук доведено даними елементного аналізу та вивченням ІЧ спектрів, спектрів ЯМР ¹Н (таблиця В.6) і спектрів ЯМР ¹³С (таблиця Г.2). Характеристики синтезованих індивідуальних сполук наведені в таблиці А.6.

Бромування сполук 3.97а,6, 3.101а,6, 3.102а,6, 3.104а. До розчину 2 ммоль сполук 3.97а,6, 3.101а,6, 3.102а,6, 3.104а в 3 мл СНСl₃, СH₃CO₂H, ДМФА, ДМФА–СH₃CO₂H (1:5) по краплях при перемішуванні додають розчин брому в відповідному розчиннику, створюючи необхідне співвідношення вихідна речовина – бром (1:1), (1:3), (1:5), (1:8). Отримані продукти реакції фільтрують, промивають етановою кислотою і перекристалізовують з етанової кислоти. Умови бромування отриманих сполук, а також особливості їх виділення наведені в таблиці Д.11.

Склад і будова отриманих сполук доведені даними елементного аналізу та вивченням ІЧ спектрів, спектрів ЯМР ¹Н (таблиця В.6) і спектрів ЯМР ¹³С (таблиця Г.2). Характеристики синтезованих індивідуальних сполук наведені в таблиці А.6.

7.3. Експериментальна частина до розділу 4

Полігалоїдні циклогексенові сполуки 4.23, 4.246, в, 4.276, в, 4.29а, в, 4.37а, 4.46а, 4.54а, 4.56а–4.61а, 4.65а, б, 4.67а, б–4.69а, б, 4.70а–г, 4.71а, г, 4.72а–4.82а, 4.836, 4.84а, б, 4.86а–4.90а, 4.916, 4.92а, 4.936, 4.95–4.98 синтезують за методиками, описаними в роботах [68, 69, 71, 73, 74].

Дегідрогалогенування циклогексенових структур 4.23, 4.246,в, 4.276,в, 4.29а,в, 4.37а, 4.46а, 4.56а–4.64а, 4.65а,б, 4.67а,б–4.69а,б, 4.70а–г, 4.71а,г, 4.72а–4.82а, 4.836, 4.84а,б. До розчину 1.25 ммоль відповідної сполуки в 5 мл сухого діетилового етеру або хлороформу додають при перемішуванні на магнітній мішалці 1.25 ммоль триетиламіну. Розчин набуває темно-коричневе забарвлення і розігрівається. Через 2–3 хвилини випадає осад, який відфільтровують, промивають теплою водою. Жовтий кристалічний продукт кристалізують з крижаної етанової кислоти.

Спектри ЯМР ¹Н і ЯМР ¹³С наведені в таблицях В.7 і Г.3, виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу – в таблиці А.7.

В тих же умовах дегідрохлорування не відбувається для циклогексенових структур **4.54a**, **4.81a**, **4.86a**–**4.90a**, **4.91б**, **4.92a**, **4.93б**, **4.95**–**4.98**.

7.4. Експериментальна частина до розділу 5

IЧ спектри всіх синтезованих сполук в даному розділі знімали на спектрофотометрі UR-20 в таблетках КВг. Спектри ЯМР ¹Н отримали на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 75.4 МГц, відносно ТМС.

Аналіз реакційних мас проводили методом ТШХ на пластинах Silufol UV-254 [елюент бензен–гексан (10: 1), бензен–етилацетат (10: 1)], прояв УФ-світлом.

Сполуки **5.1–5.3**, **5.20–5.27**, **5.64–5.91** описані в роботах [231, 327–330, 369], окрім сполук **5.1а**, **5.20в** і **5.24в**, які синтезували за такими методиками:

4-Фенілсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-он 5.1а. Наважку 2.49 г (0.01 моль) 4-фенілсульфоніл-1,4-амінофенолу розчиняють в 10 мл суміші ДМФА–АсОН (5:1). Пропускають сухий хлор зі швидкістю 15–20 мл/хв при температурі 40–60°С. Світло-жовтий осад відфільтровують, промивають етановою кислотою і метанолом. Перекристалізовують з етанової кислоти. Вихід сполуки **5.1а** – 60%, т. пл. 135 °С. Знайдено, %: Cl 41.73, 41.97; S 6.80, 7.10. $C_{12}H_5Cl_6NO_3S$. Обчислено, %: Cl 42.05; S 7.01.

4-(*n***-Хлорфеніл)сульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-он 5.20**в. Наважку 2.3 г (0.008 моль) 4-(*n*-хлорфеніл)сульфоніл-1,4-амінофенолу розчиняють в 10 мл суміші ДМФА–АсОН (1:5). Пропускають сухий хлор зі швидкістю15–20 мл/хв при температурі 70 °С до приросту 3.1 г. Світло-жовтий осад відфільтровують, промивають етановою кислотою і метанолом. Перекристалізовують з етанової кислоти. Вихід сполуки **5.20**в – 52%, т. пл. 146 °С. Знайдено, %: Cl 41.85, 42.10; N 3.20, 3.31; S 6.89, 7.15. C₁₂H₅Cl₆NO₃S. Обчислено, %: Cl 42,05; N 3.32; S 7.01.

4-(*n*-Хлорфеніл)сульфоніліміно-2,2,3-трихлор-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-он **5.24в**. Наважку 1.66 г (0.005 моль) 4-(*n*-хлорфеніл)сульфоніламидо-1-нафтолу розчиняють в 10 мл суміші ДМФА–АсОН (1:5). Пропускають сухий хлор до приросту 0.5 г. При стоянні випадає світло-жовтий осад, який відфільтровують, промивають етановою кислотою і метанолом. Перекристалізовують з етанової кислоти. Вихід сполуки **5.24в** – 70%, т. пл. 156 °C. Знайдено, % : Cl 32.22, 32.35; N 3.09, 3.13. $C_{16}H_9Cl_4NO_3S$. Обчислено, % : Cl 32.49; N 3.20.

Рентгеноструктурне дослідження монокристалів сполуки 5.14 (енантіомер Б) з лінійними розмірами 0.58×0.52×0.40 мм проведено при кімнатній температурі на автоматичному чотирикружному дифрактометрі CAD4-Enraf-Nonius (λ MoK α – випромінювання λ 0.71073, графітовий монохроматор, співвідношення швидкостей сканування $\omega/20=1.20$). Для визначення параметрів елементарної комірки і матриці орієнтації було використано 22 рефлекси з 13<0<14. Структура розшифрована прямим методом і уточнена методом найменших квадратів в повноматричному анізотропному наближенні з використанням програм SHELXS і SHELXL-93 $\omega = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (A \times P)^2 + B \times P],$ [377, 378]. Була використана вагова схема ле Р=(Fo²+2Fc²)/3, а коефіцієнти вагової схеми А і В розраховані з використанням програми [378] і складають 0.032 і 5.579. Всі атоми Н виявлені об'єктивно з різницевого синтезу електронної густини, але в розрахунок включені з фіксованими позиційними і тепловими параметрами $U_{i_{30}} = 0.08 \text{ A}^2$. Всі рентгеноструктурні розрахунки виконані на РС-АТ/486. Основні кристалографічні дані дослідженої сполуки наведені в таблиці Е.1, координати атомів – в таблиці Ж.1.

Реакція поліхлорпохідних напівхіноїдних структур 5.1а,6, 5.26,в з імідазолом. 0.002 Моль сполуки 5.1а,6, 5.26,в і 0.006 моль імідазолу або тетразолу кип'ятять в 10 мл абсолютного етанолу протягом 0.5 години. Після охолодження реакційної суміші утворюється осад бежевого кольору, який відфільтровують, промивають невеликою кількістю етанолу. Перекристалізовують з етанолу, т. пл. 89°С. Вихід сполуки 5.14 становить, %: в реакції з імідазолом із сполуки 5.1а – 68, із сполуки 5.16 – 52, із сполуки 5.26 – 71, із сполуки 5.26 – 60; в реакції с тетразолом із сполуки 5.1а – 74, із сполуки 5.16 – 66, із сполуки 5.26 – 59, із сполуки 5.28 — 77, із сполуки 5.37 – 69. Депресія температури плавлення проби змішання сполуки 5.14, отриманої із різних сполук, відсутня. Їх спектри ідентичні.

N,N'-Діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-4-амінофеноли 5.40а–в, N,N,2-триарилсульфоніл-3,5,6-трихлор-4-амінофеноли 5.41а–д. а) До 0.5 ммоль відповідної вихідної сполуки 5.1а–в, 5.20а,6, 5.39а,6 в 10 мл киплячою етанової кислоти додають арилсульфіновокислий натрій в кількості, необхідній для створення певного молярного співвідношення хінонімін – Ar'SO₂Na (таблица Д.12). Кип'ятять 3–5 хв. Після охолодження реакційної маси випадає кристалічний осад, який відфільтровують, промивають етановою кислотою і водою. Перекристалізовують з етанової кислоти. Виходи сполук 5.40а–в, 5.41а–д наведені в таблиці Д.12, температура плавлення і дані елементного аналізу – в таблиці А.10.

б) До 0.5 ммоль сполук 5.39а,б в 10 мл етанової кислоти додають арилсульфіновокислий натрій в кількості, необхідній для створення певного молярного співвідношення хінонімін – Ar'SO₂Na (див. таблицю Д.12). При перемішуванні на магнітній мішалці протягом 5–10 хв при кімнатній температурі жовтий розчин знебарвлюється і випадає безбарвний осад, який відфільтровують, промивають етановою кислотою і водою. Перекристалізовують з етанової кислоти. Виходи сполук, %: (5.40a) – 49, (5.40б) – 61, (5.41в) – 57.

Склад і будова синтезованих сполук **5.40а–в, 5.41а–д, 5.42а–е, 5.44** доведені даними елементного аналізу (таблиця А.8), вивченням їх ІЧ спектрів і спектрів ЯМР ¹Н (таблиці В.8, В.9).

В IЧ спектрах синтезованих сполук присутні смуги поглинання в інтервалах 3420–3467, 1171–1193 і 1383–1390 см⁻¹, які є характерними для груп ОН і SO₂ відповідно.

N,N,2-Триарилсульфоніл-4-аміно-1-нафтоли 5.43а–е. Синтезують аналогічно попереднім сполукам (методика *a*). Після охолодження реакційної маси додають 1–2 мл води. Випадає безбарвний осад, який відфільтровують, промивають етановою кислотою. Перекристалізовують з етанової кислоти. Виходи сполук **5.43а–е** наведені в таблиці Д.12, температури плавлення і дані елементного аналізу сполук **5.43а–г** – в таблиці А.10.

N,N'-Дифенілсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-фенілендіамін 5.61, N,N'-диарилсульфоніл-1,4-фенілендіамін 5.52а-в, 4-арилсульфоніламідо-2,3-дихлор-4-*п*толілсульфонілгідразидо-1,4-дигідронафталін-1-он 5.50а-в. До 1 ммоль відповідних вихідних сполук 5.21а-в, 5.24а-в в 5 мл етанолу додають 2 ммоль тозилгідразину. При кип'ятінні протягом 5–10 хв розчин знебарвлюється. Після охолодження реакційної маси випадає осад, який відфільтровують, промивають етановою кислотою і водою. Перекристалізовують з етанової кислоти. Вихід сполуки, %: (5.61) – 83, (5.34a) – 33, (5.34б) – 48, (5.34в) – 39, (5.50a) – 40, (5.50б) – 75, (5.50в) – 50.

Реакція 4-арилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-онів 5.1а-в, 1,4-діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексенів 5.26,в, 4арилсульфоніліміно-2,2,3,3-тетрахлор-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-онів 5.3а-в, 1,4-ди-(*n*-хлорфенілсульфоніліміно)-2,3-дихлор-1,2,3,4-тетрагідронафталіну 5.27 з тозилгідразином. До 1 ммоль вихідної сполуки в 5 мл етанолу додають 2 ммоль тозилгідразину. Кип'ятять 10 хв. Контроль за ходом реакції здійснюють методом ТШХ. Отримані суміші сполук не розділяють.

N-Арилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-N-*п***-толілсульфоніл-4-амінофеноли 5.40а,б.** До 1 ммоль сполук **5.20а,б** в 5 мл етанолу додають 2 ммоль тозилгідразину. При кип'ятінні протягом 10 хв розчин набуває жовте забарвлення, яке при охолодженні реакційної маси зникає. Після видалення половини об'єму розчинника випадає осад, який відфільтровують, промивають етановою кислотою і водою. Перекристалізовують з етанової кислоти. Вихід сполуки, %: (**5.40a**) – 65, (**5.406**) – 70.

4-Діазид-2-*п***-толілсульфоніл-1.4-нафтохінон 5.51**. До 1 ммоль сполук **5.48**, **5.49а,б** в 5 мл етанолу додають 2 ммоль тозилгідразину. Кип'ятять протягом 2–3 хв. При охолодженні випадає жовтий осад, який відфільтровують і перекристалізовують з етанової кислоти. Вихід сполуки **5.51**, %: із сполуки **5.48** – 39, із сполуки **5.49а** – 57, із сполуки **5.49б** – 48.

Відновлення напівхіноїдних полігалоїдних сполук на основі N-арилсульфоніл-*n*-хінонімінів. а) До розчину 0.5 г сполук 5.20а–в, 5.21, 5.23а–в, 5.24а–в, 5.25, 5.266,в в 5 мл гарячої етанової кислоти додають порціями при перемішуванні надлишок цинкового пилу. Через 2–3 хв розчин знебарвлюється, його фільтрують гарячим від надлишку цинку. При охолодженні випадає осад, який відфільтровують, промивають водою і етановою кислотою. Перекристалізовують з етанової кислоти. Вихід сполук, % : (5.34а) – 63, (5.34б) – 50, (5.34в) – 68, (5.28а) – 50, (5.28б) – 65, (5.28в) – 63, (5.29а) – 60, (5.29б) – 59, (5.29в) – 71, (5.30) – 80, (5.31) – 66, (5.35б) – 85 при відновленні сполук 5.25, 5.35б – 75 при відновленні сполук 5.266, 5.35в – 81. б) До розчину 0.5 г сполук 5.20а−в, 5.22, 5.24а−в, 5.27 в 5 мл гарячої етанової кислоти додають при перемішуванні надлишок дитіонату натрію. Через 3–4 хв розчин знебарвлюється. Осад, що випав після охолодження розчину, фільтрують, промивають водою і етановою кислотою. Перекристалізовують з етанової кислоти. Вихід сполук, %: (5.28а) – 40, (5.28б) – 75, (5.28в) – 54, (5.29а) – 81, (5.29б) – 62, (5.29в) – 87. Вихід сполуки 5.30 – 92%, т. пл. 270°С. Знайдено, %: СІ 19.56, 19.63; N 5.14, 5.16. С₂₂H₁₅Cl₃N₂O₄S₂. Обчислено, %: СІ 19.64; N 5.17. Вихід сполук 5.33 – 80%, т. пл. 182°С. Знайдено, %: СІ 26.86, 26.94; N 5.30, 5.31. С₁₈H₁₂Cl₄N₂O₄S₂. Обчислено, %: СІ 26.95; N 5.32. Окиснення сполуки 5.33 – 75%, т. пл. 212°С. Знайдено, %: СІ 26.98, 27.04; N 5.30, 5.34. С₁₈H₁₀Cl₄N₂O₄S₂. Обчислено, %: СІ 27.06; N 5.34.

2-Хлор-N,N'-ди-*n***-хлорфенілсульфоніл-1,4-нафтилендіамін 5.30**. Через суспензию 1 г сполуки **5.36** в 15 мл етанової кислоти пропускають сухий газоподібний хлороводень. Через 15–20 хв осад відфільтровують, промивають етановою кислотою.

2-Азидо-N-арилсульфоніл-3,5,6-трихлор-1,4-бензохіноніміни 5.53а,б. До розчину 5 ммоль відповідної вихідної сполуки **5.20а,6** в 10 мл киплячої етанової кислоти додають 5 ммоль азиду натрію. Кип'ятять 3–5 хв. При охолодженні випадає осад, який відфільтровують, промивають невеликою кількістю етанової кислоти, сушать і перекристалізовують з етанової кислоти. Продукт реакції **5.53а** є ідентичним відомій сполуці [371]. Вихід, температура плавлення і дані елементного аналізу сполук **5.536** наведені в таблиці А.11.

2-Азидо-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни 5.54а–г. До розчину 5 ммоль відповідної вихідної сполуки **5.24а,6, 5.25, 5.266,в** в 10 мл киплячої етанової кислоти додають 15 ммоль азиду натрію. Реакційну масу кип'ятять 5 хв. При охолодженні випадає осад, який відфільтровують, промивають невеликою кількістю етанової кислоти. Вихід сполук, %: (5.54а) – 50, (5.54б) – 73, (5.54в) – 48 із сполуки **5.25, 5.54** – 56 із сполуки **5.266, 5.54** – 25 із сполуки **5.26**. Характеристики сполук **5.54** г наведені в таблиці А.9.

Будова і склад вперше синтезованої сполуки **5.54**г доведені даними елементного аналізу (див.табл.А.9) і вивченням ІЧ спектру. В ІЧ спектрі сполуки **5.54**г присутні смуги поглинання 2150, 1703, 1606, 1581, 1350 і 1167 см⁻¹, характерні для груп N₃, C=O, C=C, C=N і SO₂, відповідно.

Реакція N,N'-діарилсульфоніл-1,4-бензохінондіімінів 5.57а,б, 5.59а,б і 1,4діарилсульфоніліміно-5,6-дибром-2-циклогексенів 5.23а,б з азидом натрію. Реакцію проводять за методикою, аналогічною попередньої. Отримано сполуки **5.55а,6, 5.58а,6**. Для їх виділення в реакційну масу після її охолодження додають 2–3 мл води. Окиснення отриманих сполук **5.55а,6, 5.58а,6** проводять тетраацетатом свинцю в етановій кислоті за методикою [63]. Виходи і характеристики синтезованих сполук **5.55а,6, 5.56а,6, 5.58а,6, 5.59а,6** наведені в таблиці А.9.

Для 2-азидо-N,N'-ди(*n*-толілсульфоніл)-1,4-бензохінондііміну **5.59а** отримано спектр ЯМР ¹Н, що підтверджує будову даної сполуки. В спектрі ЯМР ¹Н сполуки **5.59а** сигнал протону Н³ (δ 7.61 д, м.ч., J 2.2 Гц), протону Н⁵ (δ 6.82–6.87 д.д, м.ч., J 10.5 Гц, J 2.2 Гц), протону Н⁶ (δ 7.98–8.01 д.д, м.ч., J 10.5 Гц), двох нееквівалентних груп Тs (δ 7.35–7.89 д.д, м.ч., 4H; δ 7.37–7.90 д.д, м.ч., 4H; δ 2.47 с, м.ч., 6H).

Будова і склад сполук **5.55а,6**, **5.56а,6**, **5.58а,6**, **5.59а,6** доведені даними елементного аналізу (див. табл. А.9), вивченням спектрів IЧ і ЯМР ¹Н. В IЧ спектрах синтезованих сполук присутні смуги поглинання в інтервалах 2085–2150, 1570–1620, 1505–1590, 3220–3270, 1160–1180 і 1330–1355 см⁻¹, які характерні для груп N₃, C=C, C=N, NH і SO₂ відповідно. В спектрі ЯМР ¹Н сполуки **5.566** сигнали (δ 7.59 д, м.ч. і δ 7.64 д, м.ч., J 2.2 Гц) відповідають протонам H³ і H⁵, сигнали (δ 7.29–7.87 д.д, м.ч., 8H; δ 2.46 с, м.ч., 6H; δ 2.42 с, м.ч., 6H) відповідають двом нееквівалентним групам Тѕ.

2-Азидо-4-арилсульфоніліміно-3,5,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-они 5.60а,в. Реакцію проводять за методикою, аналогічною попередньої. Виходи і характеристики отриманих сполук **5.60а,в** наведені в таблиці А.9. У разі реакції 1,4діарилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексенів **5.26,в** з NaN₃ з реакційної маси виділені продукти їх відновлення.

Будова і склад синтезованих сполук **5.60а,в** доведені даними елементного аналізу (див.табл.А.9), вивченням їх ІЧ спектрів. В ІЧ спектрах є характерні смуги поглинання груп SO₂, C=N, C=O, N₃ в областях 1160–1180 і 1350–1370, 1560–1600, 1710–1720, 1230–1260 і 2140–2200 см⁻¹, відповідно.

Рентгеноструктурне дослідження триклінних монокристалів сполук 5.206, 5.25 проведено при кімнатній температурі на автоматичному чотирикружному дифрактометрі Enraf-Nonius CAD-4 (λ CuK_{α}-випромінювання, графітовий монохроматор, співвідношення швидкостей сканування $\omega/20$ 1.2 для сполуки 5.206, (λ MK_{α}випромінювання, графітовий монохроматор, співвідношення швидкостей сканування $\omega/20$ 1.2 для сполуки 5.25. Для визначення параметрів елементарної комірки матриці орієнтації кристалів сполук 5.206, 5.25 було використано 22 рефлекси з 12<0<13. Структури розшифровані прямим методом і уточнені методом найменших квадратів в повноматричному анізотропному наближенні з використанням програм SHELXS і SHELXL-93 [377, 378]. Всі структурні розрахунки виконано на РС. Умови дифракційного експерименту та деталі уточнення для сполук **5.25** і **5.206** наведені в таблицях Е.2, Е.3, координати атомів – в таблицях Ж.2, Ж.3 відповідно.

Дегідрогалогенування полігалоїдних напівхіноїдних структур на основі Nарилсульфоніл-*n*-хінонімінів 5.206,в, 5.21, 5.226,в, 5.23а–в, 5.24а–в, 5.25, 5.266,в, 5.27. До розчину 0.4 ммоль відповідної вихідної сполуки в мінімальній кількості хлороформу додають 0.4 ммоль триетиламіну. Розчин набуває темно-коричньового кольору і розігрівається. Через 2–3 хв випадає осад, який фільтрують, промивають водою, потім етановою кислотою і метанолом. Перекристалізовують з етанової кислоти. Вихід сполуки, %: (5.396) – 61, (5.39в) – 73, (5.42а) – 68, (5.426) – 83, (5.42в) – 52, (5.48) – 60, (5.496) – 65, (5.49в) – 70, (5.62) – 49. Для сполук 5.226,в, 5.23а–в, 5.27 процес дегідрогалогенування відсутній.

7.5. Експериментальна частина до розділу 6

7.5.1. Експериментальна частина до підрозділу 6.1

Рентгеноструктурне дослідження монокристалів сполуки **6.17** з лінійними розмірами 0.28х0.34х0.44 мм проведено при кімнатній температурі на автоматичному чотирикружному діфрактометрі CAD4-Enraf-Nonius (λ МоК α -випромінювання, λ 0.71073, графітовий монохроматор, співвідношення швидкостей сканування $\omega/2\Theta$ 1.2). Для визначення параметрів елементарної комірки і матриці орієнтації було використано 22 рефлекси з 13 < Θ <15 град. Структура розшифрована прямим методом і уточнена методом найменших квадратів в повноматричному анізотропному наближенні з використанням програм SHELXS і SHELXL-93 [386, 387]. Була використана вагова схема $\omega = 1/\sigma^2(F_0)2 + (A \cdot P)^2 + B \cdot P]$, де $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$, а коефіцієнти вагової схеми A і B розраховані з використанням програми [387] і складають 0.053 і 0.602. Всі атоми H виявлені об'єктивно з різницевого синтезу електронної густини, але в розрахунок включені з фіксованими позиційними і тепловими параметрами U_{ізо} 0.08 Å². Всі рентгеноструктурні розрахунки виконані на PC-AT/486. Основні кристалографічні дані дослідженої сполуки і умови дифракційного експерименту наведені в таблиці Е.4, координати атомів – в таблиці Ж.4, довжини зв'язків і валентні кути – в таблиці Ж.5 і основні торсіонні кути – в таблиці Ж.6.

7.5.2. Експериментальна частина до підрозділу 6.2

IЧ спектри сполук **6.20–6.23**, **6.25–6.59** отримані на спектрофотометрі UR-20 в KBr. Спектри ЯМР ¹Н виміряні в CDCl₃ на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 300 МГц відносно ТМС, спектри ЯМР ¹³С – на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 75,4 МГц. Аналіз реакційних мас проведено методом ТШХ на пластинах Silufol UV-254. В якості розчинника використано хлороформ, в якості елюенту бензен–гексан (10:1), спирт–хлороформ (1:1), прояв УФ світлом.

Рентгеноструктурне дослідження кристалу сполуки 6.236 з лінійними 0.37х0.43х0.50 мм кімнатній розмірами проведено при температурі на автоматичному чотирикружному дифрактометрі Enraf-Nonius CAD-4 (λMoKαграфітовий монохроматор, співвідношення випромінювання, швидкостей сканування $\omega/2\theta$ 1.2). Для визначення параметрів елементарної комірки і матриці орієнтації кристалів сполуки **6.236** використано 22 рефлекси з 12°<θ<13°.

Структура розшифрована прямим методом і уточнена методом найменших квадратів в повноматричному анізотропному наближенні з використанням програм CRYSTALS [474] і програм SHELXS і SHELXS-93 [399, 400]. Всі атоми Гідрогену виявлені об'єктивно з різницевого синтезу електронної густини і уточнювалися з фіксованими позиційними і тепловими (U_{iso} 0.08 Å²) параметрами. Облік поглинання в кристалах був виконаний за допомогою методу азимутального сканування [401]. При уточненні використана вагова схема Чебишева [402] з чотирма параметрами: 12.8, -18.0, 11.0 і -4.5. Остаточні значення факторів розбіжностей R 0.053, R_w 0.057, GOF 1.101. Залишкова електронна густина з різницевого ряду Фур'є становить 0.90 е/Å³, -0.62 е/Å³, і 0.16 е/Å³, -0.29 е/Å³.

Основні кристалографічні параметри 6-бензоїлокси-2,3,5-трибром-1,4-бензохінону **6.23б**, умови дифракційного експерименту та фактори розбіжностей наведені в таблиці Е.5.

N-Ароїл-2,6-дибром-4-амінофеноли **6.21б,в**, N-ароїл-2,3,6-трибром-4-амінофенол **6.22б** і 2-ароїламіно-3,5,6-трибром-1,4-бензохінони **6.23б,в**, для спектральних досліджень, рентгеноструктурного аналізу і виконання додаткових хімічних перетворень синтезували за методиками, наведеними в роботі [388].

Бромування N-ароїл-2,6-дибром-1,4-амінофенолів 6.21б,в. До розчину 0.01 моль N-ароїл-2,6-дибром-4-амінофенолів **6.21б,в** в 10 мл ДМФА додають по краплях при інтенсивному перемішуванні 0.08 моль брому, підтримуючи температуру реакційної суміші в інтервалі 70–80°С, витримують її 3 год. при цій температурі і потім охолоджували до 20°С. При додаванні води утворюється маслоподібна маса, яка кристалізується протягом 1 доби. Жовті кристалічні продукти 2-ароїлокси-3,5,6-трибром-1,4-бензохінони **6.236,в** після перекристалізації з етанової кислоти мають ті ж самі характеристики, що й речовини, описані в роботі [331], яким приписувалася будова N-ароил-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонімінів.

Спектри ЯМР ¹³С, δ , м.ч.: (**6.236**) – 125.93 (С³), 126.93 (С⁸), 128.92 (С¹⁰), 130.80 (С⁹), 134.87 (С¹¹), 137.92 (С⁵), 138.48 (С⁶), 151.71 (С²), 162.19 (С⁷), 169.55 (С⁴), 170.96 (С¹); (**6.23в**) – 21.91 (Ме в АгСО), 124.27 (С³), 125.84 (С⁸), 129.69 (С¹⁰), 130.93 (С⁹), 137.96 (С⁵), 138.50 (С⁶), 146.12 (С¹¹), 151.93 (С²), 162.24 (С⁷), 169.66 (С⁴), 171.04 (С¹).

Окиснення N-4-нітробензоїл-2,3,6-трибром-4-амінофенолу 6.22ж. До розчину 0.01 моль амінофенолу 6.22ж в 10 мл етанової кислоти додають 0.013 моль тетраацетату свинцю при інтенсивному перемішуванні. Після випадіння осаду реакційну масу охолоджують, потім додають при перемішуванні 1 мл етиленгліколю. Жовтий осад N-4-нітробензоїл-2,3,6-трибром-1,4-бензохіноніміну 6.25 фільтрують, промивають етановою кислотою, сушать на відкритому повітрі і перекристалізовують з етанової кислоти. Вихід 71 %, т.пл. 163–165°C. Знайдено, %: Br 48.29, 48.74. С₁₃H₅Br₃N₂O₄. Обчислено, %: Br 48.63.

N-4-Нітробензоїл-2,3,5,6-тетрабром-4-амінофенол 6.26. До розчину 0.001 моль N-4-нітробензоїл-2,3,6-трибром-1,4-бензохіноніміну **6.25** в 3 мл суміші ДМФА–АсОН (1:5) при перемішуванні і нагріванні реакційної суміші до 70°С додають розчин 0.02 моль брому в 5 мл того ж розчинника. Витримують реакційну масу протягом декількох годин, охолоджують до кімнатної температури, при цьому випадає осад, який перекристалізовують з етанової кислоти. Вихід N-4-нітробензоїл-2,3,5,6-тетрабром-4-амінофенолу **6.26** 76%, жовтуваті кристали, т.пл. 304–306°С. Знайдено, %: Вг 55.07, 55.49. С₁₃Н₆Вг₄N₂O₄. Обчислено, %: Вг 55.70.

Окиснення N-4-нітробензоїл-2,3,5,6-тетрабром-4-амінофенолу 6.26. При дії еквімольної кількості тетраацетату свинцю в етановій кислоті на амінофенол 6.26 при кімнатній температурі і перемішуванні процесу його окиснення не спостерігаеться. З реакційної маси виділяють вихідний амінофенол **6.26**. Надлишок тетраацетату свинцю і підвищені температури призводять до розпаду молекули і утворення броманілу **6.24**.

N-Бензоїл-2,3,6-трибром-4-амінофенол 6.226. До розчин 0.01 моль 2,3,6-трибром-4-амінофенолу і 0.011 моль безводного ацетату натрію в 10 мл суміші ДМФА–AcOH (1:3) при охолодженні і перемішуванні протягом 30 хв невеликими порціями вносять 0.01 моль хлористого бензоїлу. Частково продукт реакції випадає в осад, тому для повноти виділення речовини додають 50 мл води. Осад відфільтровують, промивають водою, сушать на відкритому повітрі і пере-кристалізовують з етанової кислоти. Вихід N-бензоїл-2,3,6-трибром-4-амінофенолу 85%, світло-сірі кристали, т.пл. 187–188 °C. Знайдено, %: Br 53.17, 53.41. $C_{13}H_8Br_3NO_2$. Обчислено, %: Br 53.28.

N-Бензоїл-2,3,6-трибром-1,4-бензохінонімін 6.27. а). Дія брому на N-бензоїл-2,3,6-трибром-4-амінофенол **6.226**. До розчіну 0.01 моль амінофенолу **6.226** в 3 мл суміші ДМФА–АсОН (1:5) при перемішуванні і нагріванні до 70°С по краплях додають розчин 0.02 моль брому в 5 мл того ж розчинника. Через добу при додаванні води утворюється маслоподібна маса, яка кристалізується протягом 1 год. N-Бензоїл-2,3,6-трибром-1,4-бензохінонімін **6.27** перекристалізовують з крижаної етанової кислоти. Жовті кристали, Вихід 61 %, т.пл. 169–171 °С. Знайдено, %: Вг 53.02, 53.46. С₁₃H₆Br₃NO₂. Обчислено, %: Вг 53.52. При дії на сполуку **6.22** значного надлишку Br₂ (0.08 моль і більше) з реакційної маси виділяють броманіл **6.24**.

б). Окиснення N-бензоїл-2,3,6-трибром-4-амінофенолу **6.226** проводять аналогічно окисненню сполуки **6.22ж**. Вихід 53%. Жовті кристали сполуки **6.27** є ідентичними продукту, отриманому дією брому на N-бензоїл-2,3,6-трибром-4-амінофенол **6.22б**.

Склад і будова сполук **6.286, в, д, 6.29а-в, 6.30г, 6.31а-в, д** встановлені на підставі елементного аналізу (таблиця А.12), дані ІЧ, ЯМР ¹Н і ЯМР ¹³С спектрів (таблиці В.11, Г.5)

Рентгеноструктурне дослідження 5-бром-6-гідрокси-7-ізопропіл-4-метил-2-(4-метилфеніл)-1,3-бензоксазолу 6.44б. Кристали сполуки 6.44б моноклінні, $C_{17}H_{15}N_2O_4Br$, при 293 К a = 9.152(3), b = 6.942(2), c = 13.572(3) Å, $\beta=100.23(3)$, V = 848.6(4) Å³, $M_r = 391.22$, Z = 2, просторова група P2₁/m, $d_{posp.} = 1.531$ г/см³, μ (MoK_{α}) = 2.445 мм⁻¹, F(000) = 396. Параметри елементарної комірки і інтенсивності 24333 відображень (2622 незалежних, $R_{int}=0.029$) виміряні на автоматичному чотирикружному дифрактометрі «Хсаlibur 3» (МоК_а-випромінювання, ССD-детектор, графітовий монохроматор, ω і φ -сканування, $2\theta_{\text{макс}}$ =60 град). Поглинання враховано напівемпіричним методом надлишкового сканування, реалізованого в програмі CrysAlis RED [403], $T_{\text{min}} = 0.62$, $T_{\text{max}} = 0.78$.

Структура розшифрована прямим методом за комплексом програм SHELX97 [404]. Положення атомів Гідрогену виявлені з різницевого синтезу електронної густини і уточнені за моделлю «наїзника» с $U_{i30} = nU_{ek8}$ неводневого атому, пов'язаного з даними Гідрогену (n=1.5 для метильних і гідроксильної груп і n=1.2 для інших атомів Гідрогену). Структура уточнена по F² повноматричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів до $wR_2 = 0.069$ по 1875 відображенням ($R_1 = 0.031$ по 1684 відображенням з $F > 4\sigma(F)$, S = 0.99). Координати атомів, геометричні параметри молекули і кристалографічні дані депоновані в Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ ccdc.cam.ac.uk) і доступні при запиті за номером CCDC 801257.

Хінонмоноіміни **6.32а,6–6.34а,6**, **6.356,в** синтезовані за методиками, наведеними в роботі [342], **6.33е**, **6.35е** – в роботі [405], **6.36ж–6.38ж** – в роботі [397], **6.36а,6,г, 6.37а–д, 6.38а–д** – в роботі [340], а сполуки **6.45а,6** – в роботі [339].

Характеристики синтезованих сполук відповідають літературним даним: (6.32a,б-6.34a,б, 6.35б,в) [342], (6.33e, 6.35e) [405], (6.36ж-6.38ж) [397], (6.36a,б,г-6.38a,б,г) [340], (6.45a,б) [339]. Характеристики хінонімінів 6.37в,д, 6.38в,д наведені в таблиці Б.12.

Загальна методика синтезу 6-гідрокси-2-метил(арил)-1,3-бензоксазолів 6.39–6.44, 6.46. До розчину 2 ммоль хінонмоноімінів 6.32–6.38 або сполуки 6.45 в 3 мл CHCl₃ по краплях при перемішуванні додають 2 мл розчину брому в CHCl₃ при температурі 45°C, створюючи співвідношення вихідна речовина–бром, 1:5. Розчин залишали на добу до повного випаровування розчинника. Осад відфільтровують і промивають невеликою кількістю етанової кислоти, перекристалізовують з етанової кислоти. Характеристики синтезованих сполук наведені в таблиці Б.13.

Бромування N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-амінофенолів 6.49а–в, 6.54а–в, 6.56а,б і N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-1,4-бензохінонімінів 6.50а,б, 6.55а–в, 6.58а. Наважку відповідної сполуки 6.49а–в, 6.50а,б, 6.54а–в, 6.55а–в, 6.56а,б, 6.58а розчиняють в певній кількості розчинника, створюючи необхідну концентрацію вихідної сполуки. По краплях при інтенсивному перемішуванні і певній температурі додають розчин брому в тому ж розчиннику, створюючи необхідне співвідношення вихідна речовина–Вг₂. Виділення продукту бромування є індивідуальним в кожному конкретному випадку. Умови бромування і виділення сполук реакції наведені в таблиці Д.13. Характеристики індивідуальних сполук **6.51а**, **6.52а–в** – **6.55а–в**, **6.56а,в**, **6.57а,б** наведені в таблиці А.13, спектри ЯМР ¹Н – в таблиці В.12.

Склад і будову продуктів бромування хінонімінів **6.60** і амінофенолів **6.61** доведено даними елементного аналізу (таблиця А.14), вивченням ІЧ спектрів, спектрів ЯМР ¹Н (таблиця Б.13), спектрів ЯМР ¹³С (таблиця Г.6).

В IЧ спектрах амінофенолів **6.64а,6, 6.65а,6, 6.666** присутні полоси поглинання 3430–3440 (OH), 3310–3330 (NH), 1620–1640 (C=N), 1150, 1290 см⁻¹ (SO₂), хінонмоноімінів **6.67а,6, 6.68а–в, 6.696,в** – 1670 (C=O), 1580 (C=N), 1180, 1320 см⁻¹ (SO₂).

Рентгеноструктурне дослідження 2,5-дибром-6-ізопропіл-3-метил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміну 6.68в проведено при кімнатній температурі на автоматичному чотирикружному дифрактометрі «Xcalibur 3» (МоК* випромінювання, ССD-детектор, графітовий монохроматор, ω і φ сканування). Структури розшифровані прямим методом за комплексом програм SHELX97 [398]. Положення атомів Гідрогену виявлені з різницевого синтезу електронної густини і уточнені за моделлю «наїзника» з **U**_{ізо}=**nU**_{екв} неводневого атому, пов'язаного з даними Гідрогену (n=1.5 для метильних і гідроксильної груп і n=1.2 для інших атомів Гідрогену). Структуру уточнено F₂ повноматричним МНК в анізотропному наближені для неводневих атомів.

Основні кристалографічні параметри сполук, умови дифракційного експерименту та фактори розбіжністей наведені в таблиці Е.6, координати атомів – в таблиці Ж.7.

7.5.3. Експериментальна частина до підрозділу 6.3

Спектры ЯМР ¹³С і H¹ розчинів сполук **6.70–6.74**, **6.76–6.87**, **6.89**, **6.91**, **6.95–6.99**, **6.104** в CDCl₃ реєстрували на спектрофотометрі Varian VXP-300 і GEMINI-200 (300 і 200 МГц відповідно), хімічні зсуви наведені відносно ТМС як внутрішнього стандарту, точність їх визначення в спектрах ЯМР ¹³С становить $\pm 0,05$, а в спектрах ЯМР ¹H – $\pm 0,005$ м.ч.

Теоретичні розрахунки величин констант швидкості процесу *Z*,*E*-ізомеризації проводилися методом аналізу повної лінії в спектрах ПМР з використанням програм WINDNMP, DNMR3 і DNMR [349].

Квантово-хімічні розрахунки 2,6-дизаміщених N-ароїл- і N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів проведені методом MNDO (PM3) за програмою GEOMOS.

Рентгеноструктурні дослідження моноклінних монокристалів хінонімінів 6.966 і 6.104в проведені при кімнатній температурі на автоматичному чотирикружному дифрактомері Enraf-Nonius CAD-4 (λ МоКα-випромінювання, графітовий монохроматор, співвідношення швидкостей сканування $\omega/2\theta$ 1.2). Для визначення параметрів елементарної комірки і матриці орієнтації кристалу використано 22 рефлексу для сполуки **6.966** з $28^{\circ} < \theta < 30^{\circ}$, для сполуки **6.104в** з 12° < θ < 13°. Структура розшифрована прямим методом і уточнена методом найменших квадратів в повноматричному анізотропному наближенні з використанням програм SHELXS і SHELXSL-93 [377, 378]. Всі атоми Н виявлені об'єктивно з різницевого синтезу електронної густини, але в розрахунок включені з фіксованими позиційними і тепловими параметрами U_{ізо} 0.08Å². Всі рентгеноструктурні розрахунки виконані на РС-АТ/486. Основні кристалографічні дані досліджених сполук і умови дифракційного експерименту наведені в таблиці Е.7, координати атомів сполуки 6.966 – в таблиці Ж.8, сполуки 6.104в – в таблиці Ж.9, довжини зв'язків і валентні кути для сполуки 6.966 – в таблиці Ж.10, для сполуки 6.104в – в таблиці Ж.11 і основні торсіонні кути для сполуки 6.966 - в таблиці Ж.12, для сполуки 6.104в – в таблиці Ж.13.

N-Арилтіо-1,4-бензохіноніміни 6.76–6.86. До суспензії 2 ммоль *n*-амінофенолів в 20 мл абсолютного діетилового етеру при інтенсивному перемішуванні і охолодженні до 10°С додають еквівалентні кількості відповідних арилсульфенхлоридів і по краплях еквівалентні кількості триетиламіну. Осад солянокислого триетиламіну фільтрують. Фільтрат упарюють у вакуумі водострумного насосу. Отриманий осад N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів промивають невеликою кількістю метанолу і крижаної етанової кислоти. Перекристалізовують з крижаної етанової кислоти або гептану.

Характеристики хінонімінів **6.76–6.86** наведені в роботах [410, 411, 423, 251, 350, 430]. Їх синтез здійснювали по описаним методикам: [327, 249, 329].

4-(Арилсульфоніламіно)феноли 6.88а–з, 6.90а–з, 6.92, 6.94. В 0.5 л гарячої води вносять 0.5 моль бікарбонату натрію, 0.5 моль відповідного *n*-амінофенолу і

перемішуванні порціями при безперервному відповідний невеликими арилсульфохлорид. Температуру реакційної суміші підтримують в інтервалі Після усієї кількості сульфохлориду 60-70°C. додавання перемішування продовжують ще 0.5-1 год при 70°С до зникнення арилсульфохлориду. Реакційну масу охолоджують, осад відфільтровують і промивають водою, після чого перекристалізовують з відповідного розчинника.

N-Арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни 6.89а–з, 6.91а–з, 6.93, 6.95. До розчину 0.05 моль відповідного 4-(арилсульфоніламідо)фенолу **6.88а–з, 6.90а–з, 6.92, 6.94** в 7 мл крижаної етанової кислоти додають 0.055 моль тетраацетату свинцю і перемішують, охолоджуючи реакційний посуд струменем холодної води, так як відбувається екзотермічна реакція. Вихідний 4-(арилсульфоніламідо)фенол **6.88а–з, 6.90а–з, 6.92, 6.94** розчиняється і випадає жовтий осад. Вносять 1 мл етиленгліколю, реакційну масу ретельно перемішують, фільтрують і промивають жовтий осад ізопропіловим спиртом. Виходи, температури плавлення і результати елементного аналізу отриманих сполук наведені в таблиці А.15, спектри ЯМР ¹³С – в таблиці Г.7.

N-Тозил-3,5-дихлор-1,4-бензохінонмоноімін 6.93. До суспензії 2 ммоль 4-тозиламідо-3,5-дихлорфенолу **6.92** в 3 мл крижаної етанової кислоти при 40–50 ° С і при перемішуванні додають 2.2 ммоль тетраацетату свинцю. Через 20 хв після розчинення сполуки **6.92** випадає осад жовтого кольору. Вносять декілька крапель етиленгліколю, реакційну масу перемішують, фільтрують і промивають невеликою кількістю етанової кислоти, потім швидко сушать в струмені сухого підігрітого повітря.

2,6-Ди-*трет***-бутил-4-амінофенол 6.100.** До розчину 4.25 ммоль 2,6-ди*трет*-бутил-4-нітрозофенолу в 30 мл 10 %-ного водного розчину КОН додають при перемішуванні розчин 9 ммоль дитіонату натрію в 20 мл води. Осад, що випадає, екстрагують бензолом в атмосфері інертного газу. Екстракт сушать сульфатом натрію і використовують в наступній реакції ацилювання.

2,6-Ди-*трет***-бутил-4-ароїламідофеноли 6.101а–е.** До бензольного розчину 2,6ди-*трет*-бутил-4-амінофенолу **6.100** додають 0.38 мл триетиламіну. Потім в атмосфері інертного газу – розчин 4.5 ммоль хлорангідриду відповідної кислоти в 10–20 мл бензену. Реакційну суміш перемішують протягом 1 год при 35–40°С. Осад після охолодження фільтрують, фільтрат упарюють і залишок перекристалізовують з 2пропанолу. Отримують безбарвні кристалічні речовини **6.101а–е**, їх виходи, температури плавлення і результати аналізу наведені в таблиці А.16. **N-Ароїл-2,6-ди-***трет***-бутил-1,4-бензохінонмоноіміни 6.96а–е.** До суміші 4 ммоль амінофенолу **6.101а–е** в 5 мл бензену додають 4.5 ммоль фенілїодозодіацетату. Суміш перемішують при 50–60°С протягом 1 год. Розчинник випарюють, залишок перекристалізовують з суміші бензен–гексан (1:1), отримуючи яскраво-жовті кристалічні сполуки 6.96а–е; їх виходи, температури плавлення і результати елементного аналізу наведені в таблиці А.16.

N-[N-Арилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4-амінофеноли 6.103в–м. До розчину 0.01 моль відповідного *n*-амінофенолу і 0.011 моль безводного ацетату натрію в 10 мл суміші диметилформамід–етанова кислота (1:3) при перемішуванні і охолодженні в бані з льодом додають по краплях розчин 0.01 моль відповідного N-арилсульфоніларил(метил)імідоїлхлориду. Перемішують 30 хв. Для повноти виділення продукту реакції додають 100 мл крижаної води. Осад відфільтровують, промивають водою, сушать і перекристалізовують з етанової кислоти. Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу сполук **6.103в–м** наведені в таблиці А.17.

N-[N-Арилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4-бензохіноніміни 6.104в-м. До 0.01 моль N-[N-арилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4-амінофенолів 6.103в-м в 15 мл етанової кислоти додають 0.013 моль тетраацетату свинцю і інтенсивно перемішують. Перебігає екзотермічна реакція. У разі синтезу сполуки 6.104е-и реакційний розчин додатково нагрівають до 50-60°С. Після випадіння осаду реакційну масу охолоджують, потім додають при перемішуванні 1 мл етиленгліколю. Жовтий осад відфільтровують, промивають етановою кислотою, метанолом і сушать. Перекристалізовують з етанової кислоти. Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу сполук 6.104в-м наведені в табліці А.17.

7.5.4. Експериментальна частина до підрозділу 6.4

IЧ спектри синтезованих сполук в розділі 6.4 отримані на спектрофотометрі Specord 75-IR в КВг. Їх спектри ПМР виміряні на приладі Вгикег WP-200 з робочою частотою 200 МГц відносно ТМС. Спектри ЯМР ¹³С визначені на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 75.4 МГц відносно ТМС:

Реакція N-арилсульфоніл-*пара*-хінонмоноімінів 6.105 і 6.107 зі спиртами (таблиці А.17, В.16, Г.11). Розчин 0.002 моль N-арилсульфоніл-*n*-хінонмоноіміну 6.105, 6.107 кип'ятять в 8 мл абсолютного спирту протягом 5–10 хв, при цьому жовте забарвлення вихідного хінонмоноіміну 6.105, 6.107 поступово зникає. Після

охолодження реакційної суміші осад, що утворюється, відфільтровують і промивають відповідним спиртом, потім перекристалізовують із суміші бензен-гексан

Реакція N,N'-діарилсульфоніл-*n*-бензохінондіімінів 6.106 зі спиртами (таблиця А.17). Розчин 0.001 моль N,N'-діарилсульфоніл-*n*-бензохінондііміну 6.106 кип'ятять в 20 мл абсолютного спирту протягом 15–20 хв, при цьому помаранчовочервоне забарвлення вихідного хінондііміну 6.106 поступово зникає і починає випадати безбарвний осад. Після охолодження реакційної суміші осад, що утворився, відфільтровують, промивають відповідним спиртом, потім двічі перекристалізовують з суміші бензен–гексан, при цьому виділяється суміш ізомерів 2,3,5,6тетрахлор-1,4-діарилсульфоніламідо-1,4-діалкокси-2,5-циклогексадієнів 6.1096,в,д.

Частину осаду, що не розчинилася в гарячій суміші бензен–гексан, перекристалізовують з етанової кислоти і ідентифікують як 1,4-діарилсульфоніламідобензоли **6.110**, порівнюючи зі свідомо відомими сполуками.

N-Тозил-3,5-дихлор-1,4-бензохінонмоноімін 6.112. До суспензії 2 ммоль 4тозиламідо-3,5-дихлорфенолу **6.113** в 3 мл крижаної етанової кислоти при 40–50°С і при перемішуванні додають 2.2 ммоль тетраацетату свинцю. Через 20 хв після розчинення сполуки **6.113** випадає осад жовтого кольору. Вносять декілька крапель етиленгліколю, реакційну масу перемішують, фільтрують і промивають невеликою кількістю етанової кислоти, потім швидко сушать в струмені сухого підігрітого повітря.

N,N'-Дитозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-фенілендіамін 6.117. 5 ммоль 2,3,5,6тетраметил-1,4-фенілендіаміну розчіняють в 20 мл діетилового етеру. До отриманого розчину додають 10.5 ммоль *n*-толуолсульфохлориду і потім 10 ммоль триетиламіну. Осад солянокислого триетиламіну, що утворюється, фільтрують, фільтрат упарюють у вакуумі. Отриманий безбарвний осад промивають водою, фільтрують і сушать. Перекристалізовують з крижаної етанової кислоти.

Склад і будову сполуки **6.117** доведено даними елементного аналізу (таблиця А.18) і вивченням спектрів IЧ і ЯМР ¹Н.

N-Тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохінонімін 6.116г. До суспензії 2 ммоль N,N'-дитозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-фенілендіаміну **6.117** в 5 мл крижаної етанової кислоти додають 4.06 ммоль тетраацетату свинцю. Розчин стае помаранчовим. Потім додають декілька крапель етиленгліколю, перемішують і по краплях додають воду до утворення оранжевого осаду сполуки **6.116г**. Осад відфільтровують, промивають водою, сушать, перекристалізовують з гептану.

Склад і будову сполуки **6.116** доведено даними елементного аналізу (таблиця А.18) вивченням спектрів IЧ, ЯМР ¹Н і ЯМР ¹³С.

В ІЧ спектрі сполуки **6.116г** присутні смуги поглинання з частотою 1627, 1596, 1555, 1322 і 1161 см⁻¹, характерні відповідно для груп C=O, C=C, C=N і SO₂. В ІЧ спектрі сполуки **6.117** є смуги поглинання з частотою 3280, 1333 і 1171 см⁻¹, які є характерними відповідно для груп NH і SO₂.

У спектрі ЯМР ¹Н сполуки **6.116**г є сигнали (б, м.ч.): 7.26–7.88 д.д. (4Н, Тs), 2.44 с (3Н, Тs), 2.02 д, 2.24 д (12Н, CH₃ хіноїдного ядра).

Спектр ЯМР ¹³С та АРТ сполуки **6.116**г повністю відповідає запропонованій структурі [δ (C⁴), м.ч.]: 185.44 (C=O), 167.85 (C=N), 143.26 (C⁴, Ts), 142.11, 140.06 (C^{2,3,5,6} хіноїдного ядра), 140.02 (C¹, Ts), 129.40, 126.59 (C^{2,3,5,6}, Ts), 21.52 (CH₃, Ts), 16.83, 12.80 (чотири групи CH₃ хіноїдного ядра). Магнітна еквівалентність атомів Карбону C², C⁶ і C³, C⁵ хіноїдного ядра, а також атомів Карбону груп CH₃ в положеннях 2,6 і 3,5 хіноїдного ядра є свідоцтвом швидкої в шкалі часу ЯМР *Z*,*E*-ізомеризації навколо атому Нітрогену в хіноніміні **6.116**г.

Взаємодія N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохіноніміну 6.116г зі спиртами. 0.5 ммоль хіноніміну 6.116г кип'ятять в 5 мл відповідного спирту протягом 0.5 год. Спирт упарюють, кристалічний продукт реакції 6.118, що утворюється перекристалізовують з суміші бензен–гексан.

Склад і будова сполук **6.118а,6** доведені даними елементного аналізу (таблиця А.18) і вивченням спектрів ІЧ і ЯМР ¹Н.

В IЧ спектрах сполуки **6.118а,6** спостерігаються характерні смуги поглинання групи С=О хінолідного ядра в області 1625–1630 см⁻¹ і групи NH в області 3180–3250 см⁻¹.

У спектрі ЯМР ¹Н сполуки **6.118а** спостерігається уширений синглетний сигнал протону групи NH (5.22 м.ч.), синглетний сигнал трьох протонів групи CH₃O (2.84 м.ч.), два дублети (1.62 і 1.73 м.ч.), шести протонів двох магнітноєквівалентних груп CH₃ в положеннях 2,6 і шести протонів двох магнітноєквівалентних груп CH₃ в положеннях 3,5 хінолідного ядра, а також відповідні сигнали протонів групи Ts (δ , м.ч.): 7.21–7.50 д.д. (4H), 2.40 с (3H, CH₃), що повністю відповідає запропонованій структурі.

Аналогічні сигнали є характерними для спектру ЯМР ¹Н сполуки **6.1186** (δ, м.ч.): 7.20–7.49 д.д (4H, Ts), 4.92 уш.с (1H, NH), 2.95 к (2H, OCH₂), 2.42 с (3H, CH₃ в Ts), 1.72 д, 1.62 д (12 H, CH₃ в хіноїдному ядрі), 1.10 т (3H, CH₃ в Et).

В спектрі ЯМР ¹³С сполуки **6.118а** виявлено характерний сигнал sp^3 гібридного атому Карбону хінолідної структури в сильному полі [δ (C⁴) 84.60 м.ч.], інші сигнали повністю відповідають запропонованій структурі (δ_C , м.ч.): 184.12 (C=O), 146.39 (C^{3,5} хінолідного ядра), 143.59 (C⁴, Ts), 136.86 (C¹, Ts), 135.97 (C^{2,6} хінолідного ядра), 129.16, 127.53 (C^{2,3,5,6}, Ts), 49.67 (CH₃O), 21.49 (CH₃, Ts), 13.80, 11.42 (CH₃ хінолідного ядра).

Квантово-хімічні розрахунки проведені з використанням програми Gaussian 03 [434]. Молекулярна структура досліджуваних сполук була розрахована в рамках теорії функціональної густини, із застосуванням функціоналу B3LYP [435–440]. Для розрахунків використовували стандартний базовий набір 6-31+G(d) [441, 442]. В якості вихідних параметрів для оптимізації використовували дані рентгеноструктурного аналізу. Геометричні параметри хінонімінів 6.119а,г, 6.120а, 6.1216, що отримані після оптимізації, добре узгоджуються з даними PCA.

IЧ спектри синтезованих сполук отримані на спектрометрі Vertex-70 в розчині CHCl₃ для сполук **6.119а–ж**, **6.120а,6**, **6.121а,6**, **6.1123а–е,з,и,л–п** і в розчині ацетону для сполук **6.123ж,к**. Спектри ЯМР ¹Н отримані на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 300 МГц відносно ТМС в CDCl₃ для сполук **6.1196,в**, **6.120а,6**, **6.123а–е,з,и** і в ацетоні-d₆ для сполук **6.123ж,к**. Спектри ЯМР ¹³С записані на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 75.4 МГц в CDCl₃ для сполук **6.120а,6**. Аналіз чистоти хінонімінів і сполук їх реакцій проведено методом ТШХ на пластинах Silufol UV-254. В якості розчинників використовано хлороформ, ацетон, ТГФ, елюенти – спирт–хлороформ, 1:10, бензен–гексан, 10: 1, гексан–етилацетат, 1:2, прояв УФ-світлом.

Рентгеноструктурне дослідження сполук 6.119а ($C_9H_{11}NO_3S$, Mr = 213.25), 6.1206 ($C_{15}H_{15}NO_3S$, Mr = 289.34), 6.1216 ($C_{15}H_{15}NOS$, Mr = 257.34) і 6.119и ($C_{20}H_{24}N_2O_5S$, Mr = 404.47) було проведено при 293 К на автоматичному чотирикружному дифрактометрі «Xcalibur 3» (МоК α , графітовий монохроматор, CCD детектор, ω -сканування). Структура розшифрована прямим методом за комплексом програм SHELXTL [398]. Уточнення проводилося в анізотропному наближенні для неводневих атомів. Положення атомів Гідрогену виявлені з різницевого синтезу електронної густини і уточнені за моделлю «наїзника» з U_{ізо} = $nU_{екв}$ неводневого атому, пов'язаного з даними Гідрогену (n = 1.5 для метильних груп і n = 1.2 для інших атомів Гідрогену) з фіксованим параметром теплових коливань. Основні кристалографічні параметри наведені в таблиці Е.8. Остаточні координати атомів, геометричні параметри молекул і кристалографічні дані були задепоновані в Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambgidge, CB2 1EZ, UK (fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Хіноніміни 6.119а–в,ж синтезовані за методиками роботи [123], хіноніміни 6.119г,е – за методикою [371], сполука 6.119д – за методикою [433], сполуки 6.120а,б – за методикою [443], сполуки 6.121а,б – за методикою (див. розділ 6.3). Характеристики сполук 6.119а,ж відповідають даним, наведеним в роботі [123], сполуки 6.119г,е – в роботі [371], сполуки 6.119д – в роботі [433], сполук 6.121а,б – [327], хінолідних структур 6.123л–н – (див. розділ 6.3), 6.1230,п – (див. розділ 6.1).

Взаємодія N-заміщених 1,4-бензохінонімінів 6.119а-ж, 6.120а,6, 6.121а,6 зі спиртами 6.122а-з. До суспензії 1.4 ммоль бензохінонмоноіміну 6.119а-ж, 6.120а,6, 6.121а,6 в діетиловому етері при кімнатній температурі і продуванні аргоном додають 4 мл абсолютного спирту 6.122а-з. Жовте забарвлення вихідних хінонімінів 6.119а-е поступово зникає і випадає безбарвний осад сполук 6.123а-п. Осад відфільтровують і промивають гексаном або петролейним ефіром. У разі реакцій хінонімінів 6.119а-в зі спиртами 6.1226-з, хінонімінів 6.119ж, 6.120а,6 зі спиртами 6.122а-з і хінонімінів 6.119г-е з 2-метилпропан-2-олом 6.122з процес реакції контролюють методом ТШХ протягом двох місяців, потім розчинник відгоняють у вакуумі і отримують продукти гідролізу вихідних хінонімінів 6.119а-ж. Хіноніміни 6.121а,6 залишали зі спиртами 6.122а-з без доступу повітря протягом двох місяців при кімнатній температурі з подальшим їх кип'ятінням протягом 12 год. Потім відгоняють розчинник у вакуумі і отримують вихідні хіноніміни 6.121а,6.

IЧ спектри сполук **6.125а–н** отримані на спектрофотометрі UR-20 в KBr. Спектри ЯМР ¹Н і ¹³С виміряні на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 300 МГц відносно ТМС.

Рентгеноструктурне дослідження монокристалу сполуки 6.1256 з лінійними розмірами 0.22x0.56x0.59 мм проведено при кімнатній температурі на автоматичному чотирикружному дифрактометрі Enraf-Nonius CAD-4 (CuK_αвипромінювання, співвідношення швидкостей сканування $\omega/2\theta$ 1.2, $\theta_{\text{макс}}$ 65 град, сегмент сфери $0 \le h \le 8$, $0 \le k \le 19$, $-14 \le 1 \le 14$). Всього отримано 3016 відображень, з яких 2683 є симетрично незалежними (R_{int} 0.041). Кристали сполуки 6.1256 є моноклінними, а 7.760(2), в 16.937(3), с 12.245(4) Å, β 93.97(2) град, V 1605.5, М 350.82, Z 4, $\rho_{\text{розр.}}$ 1.45 г/см³, µ 34.69 см⁻¹, просторова група P2₁/n (N 14). Структура розшифрована прямим методом і уточнена методом найменших квадратів в повноматричному анізотропному наближенні з використанням комплексу програм CRYSTALS [444]. В уточненні використано 2424 відображення з I > 3 (I) (208 уточнюваних параметрів, число відображень на параметр 11.7). Всі атоми Гідрогену виявлені з різницевого синтезу електронної густини і включені в розрахунок з фіксованими позиційними і тепловими параметрами. Облік поглинання в кристалі був виконаний за методом азимутального сканування [401]. При уточненні була використана масова схема Чебишева [402] з чотирма параметрами: 2.89, -2.79, 1.23 і -2.10. Остаточні значення факторів розбіжностей R 0.046 і Rw 0.049, GOF 1.169. Залишкова електронна густина з різницевого ряду Фур'є складає 0.35 і -0.47 е/Å³. Координати атомів наведені в таблиці Ж.14.

Сполуки 6.125а-г синтезовані за методикою, описаною в розділі 6.3.

Взаємодія N-[N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів 6.125а–г зі спиртами. Розчин 2 ммоль хіноніміну 6.125а,6 в 8 мл відповідного абсолютного спирту кип'ятять 5–10 хв, а в разі хіноніміну 6.125в,г – 40–50 год. При цьому жовте забарвлення вихідного хіноніміну 6.125а–г поступово зникає. Контроль за ходом реакції здійснюється за допомогою ТШХ – за зникненням вихідного хіноніміну 6.125а–г. Після охолодження спирт випарюють, кристалічний продукт реакції перекристалізовують з бензену.

В ІЧ спектрах сполук **6.126а–н** присутні смуги поглинання в інтервалах 3300–3200, 1680–1670, 1635–1630, 1610–1580, 1390–1305, 1170–1105 см⁻¹, характерні для груп NH, C=O, C=N, C=C і SO₂. В спектрах ЯМР ¹Н присутні сигнали магнітноеквівалентних протонів хінолідного ядра і двох магнітноеквівалентних груп CH₃ у вигляді синглетів, уширені синглети протону груп NH, а також відповідні сигнали протонів груп RC=N, ArSO₂, R'O.

Спектри ЯМР ¹³С (δ_{C} , м.ч.) сполук: **6.126**д (циклогексеновий фрагмент) 184.32 (C¹), 140.95 (C^{3,5}), 131.03 (C^{2,6}), 84.54 (C⁴), 16.90 [(CH₃)^{3,5}], 14.97 (CH₃ в R'O); (арилсульфонільний фрагмент) 152.50 (C⁴), 135.15 (C¹), 128.65 (C^{3,5}), 127.40 (C^{2,6}); (фрагмент N=CR) 161.41 (C=N), 20.82 (CH₃); **6.126e** (циклогексеновий фрагмент) 184.25 (C¹), 140.95 (C^{3,5}), 130.66 (C^{2,6}), 84.10 (C⁴), 58.18(CH₂ в R'O), 16.97 [(CH₃)^{3,5}], 14.98 (CH₃ в R'O); (арилсульфонільний фрагмент) 152.67 (C⁴), 138.32 (C¹), 128.76 (C^{3,5}), 127.37 (C^{2,6}); (фрагмент N=CR) 161.26 (C=N), 20.83 (CH₃).

Дезалкоксилювання 4-алкокси-4-[N-арилсульфонілфеніл(метил)амідино]-3,5-диметил-2,5-циклогексадієн-1-онів 6.126а-н. 0.1 г сполук 6.126а-н повільно підігрівають на годинниковому склі; при температурі плавлення починається слабке спінення і утворюється жовта маслоподібна маса, що кристалізується в хіноніміни **6.125а–г** при охолодженні.

Гідроліз [N-арилсульфонілфеніл(метил)імідоїл]-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів 6.125а–г. Розчин 0.5 г хіноніміну 6.125а–г в 10 мл суміші ДМСО–H₂O (1:1) кип'ятять в разі хінонімінів 6.125а,6 10 хв, в разі хінонімінів 6.125в,г – 40–50 хв. Повноту перебігу гідролізу визначають за допомогою ТШХ за зникненням хіноніміну 6.125а–г.

Рентгеноструктурне дослідження сполук 6.128д ($C_{10}H_{11}NO_2$), Mr 177,20 г/моль), 6.130д ($C_{16}H_{15}NO_2$, Mr 253,29 г/моль), 6.129д ($C_{17}H_{15}NO_2$, Mr 265,30 г/моль) и 6.139д ($C_{15}H_{13}NO_2$, Mr 239,26 г/моль) було проведено при 293К на автоматичному чотирикружному дифрактометрі «Xcalibur 3» (MoK*, графітовий монохроматор, CCD детектор, ω -сканування). Структура розшифрована прямим методом за комплексом програм SHELXTL [398]. Уточнення проводилося в анізотропному наближенні для неводневих атомів. Положення атомів Гідрогену виявлені з різницевого синтезу електронної густини і уточнені за моделлю «наїзника» з $U_{i30} = nU_{e\kappa g}$ неводневого атому, пов'язаного з даними Гідрогену (n 1,5 для метильних груп і n 1,2 для інших атомів Гідрогену) з фіксованим параметром теплових коливань.

Рентгеноструктурне дослідження сполуки 6.132д ($C_{16}H_{15}NO_3$, *Mr* 269,29 г/моль) виконано методом порошку на дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором на відбитому пучку θ –2 θ методом з використанням геометричної схеми Брегга-Брентано. Повнопрофільні дифрактограми виміряні в інтервалі кутів 2<2 θ <84 з кроком 0,02 град. і часом накопичення 60 секунд. Для калібрування дифрактометру використана рентгенограма LaB₆, яка виміряна в аналогічних умовах. Для обробки і індиціювання дифрактограми використані програми РоwderX, ITO і DICVOL, розшифровка структури виконана за програмою Fox, уточнення проведено за методом Ритвельда з використанням програми FullProf. Атоми Гідрогену введені геометрично і уточнені за моделлю «наїзника».

Основні кристалографічні параметри експериментів для сполук **6.128**д, **6.139**д, **6.129**д, **6.130**д, **6.132**д наведені в таблиці Е.9. Кінцеві координати атомів, геометричні параметри молекул і кристалографічні дані були задепоновані в Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambgidge, CB2 1EZ, UK (fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ ccdc.cam.ac.uk).

Координати атомів сполук **6.128д**, **6.139д**, **6.129д**, **6.130д**, **6.132д** наведені в таблицях Ж.15–Ж.19.

Взаємодія N-заміщених 3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімінів 6.129д, 6.130д, 6.131д, 6.132д зі спиртами 6.133а–з. а). Розчин 1,1 ммоль хінонмоноіміну 6.129д, 6.130д, 6.131д, 6.132д в 5 мл відповідного абсолютного спирту 6.133а–г кип'ятять в колбі зі зворотним холодильником, оснащеним хлоркальцієвою трубкою для запобігання попадання вологи повітря і виключення гідролізу хінонмоноіміну до хінону. Час реакції становив від одного до трьох годин. Закінчення реакції контролюють за допомогою ТШХ. Після охолодження випадає безбарвний кристалічний осад, який відфільтровують і перекристалізовують з легкокиплячого петролейного ефіру (40–65°С). Отримані сполуки 6.135а–г, 6.136а–г, 6.137а–г, 6.138а–г, 6.140а–в, 6.141а,б.

б). До розчину1,1 ммоль хінонмоноіміну **6.128**д в 5 мл осушеного діетилового етеру додають 3 мл відповідного абсолютного спирту **6.133а,в,д–з**, герметично закривають, струшують і залишають при кімнатній температурі до завершення реакції. Час реакції становило від 1 до 14 діб. Закінчення реакції визначається за знебарвленням розчину. Осад, що випадає, фільтрують і перекристалізовують з легкокиплячого петролейного ефіру (40–65°С). Отримують сполуки **6.134а**– д,ж,6.136д–з – 6.138д–з.

Спектри ЯМР ¹Н сполук **6.147–6.149** виміряні на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 300 МГц відносно ТМС в CDCl₃. ІЧ спектр сполуки **6.149а** знимали на спектрофотометрі UR-20 в КВг. Утворення сполук реакції і їх чистоту контролювали методом ТШХ на пластинах Silufol UV-254. В якості розчинника використовали хлороформ, елюенту – спирт–хлороформ, 1:10, прояв УФ-світлом.

Рентгеноструктурне дослідження сполуки 6.148а проведено при 293 К на дифрактометрі «Xcalibur-3» (МоК_{α} випромінювання, ССD-детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування, $2\theta_{\text{макс}}$ =50 град).

Кристали сполуки **6.148а** є триклінними, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, при 293 К, *а* 7.425(3), *b* 9.788(3), *c* 11.262(2)Å, *а* 65.35(3), *β* 85.68(2), *γ* 74.85(3) град, V 717.5(4)Å³, M_r 286.32, Z 2, просторова група Рі, $d_{posp.}$ 1.325 г/см³, µ (МоК_{*α*})0.093 мм⁻¹, *F* (000)304. Параметри елементарної комірки і інтенсивності 4682 відображень (2479 незалежних, R_{int} 0.016) Виміряно 4682 відображень, з них 2479 незалежних, *R_{int}* 0.016.

Структура розшифрована прямим методом за комплексом програм SHELXTL [398]. Положення атомів Гідрогену виявлені з різницевого синтезу електронної густини і уточнені ізотропно. Структуру уточнено F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів до wR₂ 0.084 по 4600

відображенням (R₁ 0.033 по 1882 відображенням з F> 4 σ (F), S = 1.030). Остаточні координати атомів, геометричні параметри молекули і кристалографічні дані задепоновані в Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambgidge, CB2 1EZ, UK (fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ ccdc.cam.ac.uk) і доступні при запиту за номером CCDC 681167.

N-(Алкіл)ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміни 6.146а,г–з синтезують за методикою [432]. Характеристики сполук **6.146а,г–з** є ідентичними характеристикам сполук, наведеним в роботі [432].

3,5-Диметил-2-хлор-N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімін 6.1466, **3,5-диметил-2,6-дихлор-N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімін 6.1468**. В розчин 0.07 моль *пара*-хінонмоноіміну **6.146а,г** в 30 мл осушеного хлороформу пропускають струм газоподібного хлороводню до знебарвлення реакційної маси і випадіння безбарвного осаду 3,5-диметил-2-хлор(2,6-дихлор)-N-феніламінокарбоніл-1,4-амінофенолу. Осад відфільтровують, промивають хлороформом і перекристалізовують з крижаної етанової кислоти. У суспензію 0.01 моль перекристалізованого 3,5-диметил-2-хлор(2,6-дихлор)-N-феніламінокарбоніл-1,4-амінофенолу в 5 мл крижаної етанової кислоти вносять 0.011 моль тетраацетату свинцю при охолодженні і перемішуванні реакційної маси. Вихідний безбарвний осад розчиняється і випадає помаранчевий осад 3,5-диметил-2-хлор(2,6-дихлор)-N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноіміну **6.1466,в**. В реакційну масу вносять 1 мл етиленгліколю, ретельно перемішують, охолоджують і фільтрують. Осад промивають невеликою кількістю етанової кислоти, сушать і перекристалізовують з бензену.

3,5-Диметил-2-хлор-N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімін 6.1466. Вихід 70 %, т.пл. 145–146°С. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 7.14–7.52 м (5H, Ph), 7.10 уш.с (1H, NH), 6.53 кв (1H, H⁶), 2.26 д (3H, C⁵H₃), 2.37 с (3H, C³H₃). Знайдено, %: N 9.60, 9.75. С₁₅H₁₃ClN₂O₂. Обчислено, %: N 9.70.

3,5-Диметил-2,6-дихлор-N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімін 6.146в. Вихід 42 %, т.пл. 128–129°С. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 7.11–7.60 м (5H, Ph), 7.29 уш. с (1H, NH), 2.40 с (6H, C^{3,5}H₃). Знайдено, %: N 8.64, 8.71. C₁₅H₁₂Cl₂N₂O₂. Обчислено, %: N 8.67.

Взаємодія N-(алкіл)ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів 6.146а–з зі спиртами. Розчин 2 ммоль хіноніміну 6.146а–з в 8 мл відповідного абсолютного спирту кип'ятять в колбі зі зворотним холодильником, оснащеним хлоркальцієвою трубкою, до знебарвлення розчину. Контроль реакції здійснюють за допомогою ТШХ – до зникнення вихідного хіноніміну. Після охолодження випадає кристалічний осад, який відфільтровують і промивають відповідним спиртом. Фільтрат упарюють з метою збільшення виходу продукту. Залишок після випарювання перекристалізовують з бензену.

Спектри ЯМР ¹Н сполук **6.150, 6.151** виміряні на приладі VXR-300 з робочою частотою 300 МГц відносно ТМС. ІЧ спектри отримані на спектрометрі UR-20 в таблетках КВг. Утворення сполук реакції і їх чистоту контролювали за допомогою ТШХ на пластинках Silufol UV-254. В якості розчинника використовували хлороформ, елюенту – бензен–гексан (10:1), прояв – УФ світлом.

Квантово-хімічні розрахунки проводили з використанням програми Gaussian 03 [434]. Молекулярна структура досліджуваних сполук була розрахована в газовій фазі в рамках теорії функціоналу густини, із застосуванням функціоналу B3LYP [435–440] і стандартного базисного набору 6-31+G(d) [441, 442]. Кон'югаційні і гіперкон'югаційні взаємодії в молекулах досліджувалися в рамках теорії натуральних зв'язуючих орбіталей (NBO) [445] із застосуванням програми NBO 5.0 [446].

Рентгеноструктурне дослідження сполуки 6.150е виконано на дифрактометрі Oxford Diffraction, (МоК α випромінювання, λ (МоК α) 0.71073Å, графітовий монохроматор, ССД-детектор Sapphire-3). Для розшифровки та уточнення структур використовувався комплекс програм SHELX-97 [398]. Кристали сполуки 6.150e $(0.45 \times 0.25 \times 0.15 \text{ мм})$ є моноклінними, С₉H₁₀N₂O₂, M_r 178.19 г/моль, просторова група *Р*2₁/*с*, при 293(2) К *а* 4.6965(2), *b* 12.2440(5), *c* 15.6104(6) Å, β 96.517(4) град, *V* 891.86(6) Å³, ρ 1.327г/см³, μ 0.096 мм⁻¹, Ζ4, F_{000} 376, коефіцієнти пропускання *T*_{min}/*T*_{max}=0.9581/0.9858; -5≤h≤5, -15≤k≤15, -19≤l≤19 ω-сканування при 3.04≤θ≤ 25.99 град, 11961 виміряних відображень, з яких 1724 незалежних (R_{int} 0.0228), і 1407 спостережуваних з $I_{hkl} > 2\sigma(I)$, повнота охоплення 98.5%. Атоми Гідрогену знайдені з різницевого синтезу і уточнені за моделлю «наїзника», за винятком атомів Гідрогену аміногрупи, які уточнені в ізотропному наближенні із загальною тепловою поправкою. За результатами повноматричного уточнення за F^2 остаточні показники достовірності: $R_{\rm F}$ 0.0344, wR^2 0.0972 за спостережуваним віддзеркаленням ($R_{\rm F}$ 0.0441, wR^2 0.1040 за всіма незалежними відображеннями), S 0.995, $\Delta \rho_{min} / \Delta \rho_{max} = -0.118 / 0.134 \text{ ел.}/\text{Å}^3$. Координати атомів, а також повні таблиці довжин зв'язків і валентних кутів депоновані в Кембриджський банк структурних даних (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) під номером ССDС 1025982.

Загальна методика синтезу N-карбамоїл-1,4-бензохінонмоноімінів 6.150а-ж. До 6.2 ммоль 1-(4-гідроксифеніл)сечовини в 30–35 мл хлороформу додають 1.54 г (6.8 ммоль) Ag₂O. Отриману суміш перемішують протягом 1.5 години (сполуки **6.150а,ж**) або 2–3 годин (сполуки **6.1506–е**). Реакційну масу фільтрують від срібла, фільтрат упарюють. Жовтий осад, що виділяється, перекристалізовують з бензену.

Методика взаємодії хінонмоноімінів 6.150 зі спиртами. Розчин 2 ммоль хіноніміну 6.150 в 8 мл відповідного абсолютного спирту кип'ятять в колбі зі зворотним холодильником, оснащеним хлоркальцієвою трубкою, до знебарвлення розчину. Контроль реакції здійснюють за допомогою ТШХ – до зникнення вихідного хіноніміну. Після охолодження випадає кристалічний осад, який відфільтровують і промивають відповідним спиртом.

1-(1-Метокси-2,6-диметил-4-оксоциклогекса-2,5-дієніл)сечовина 6.151а. Вихід 43%, т.пл. 185–186 °С. Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆), δ, м.ч.: 1.82 уш.с (6Н, 2,6-Ме), 2.89 уш.с (3H, MeO), 5.62 уш.с (2H, NH₂), 6.13 уш.с (2H, H^{3,5}), 6.76 уш.с (1H, NH). Знайдено, %: N 14.86, 15.04. C₈H₁₀N₂O₃. Обчислено, %: N 15.39.

1-(2,6-Диметил-1-етокси-4-оксоциклогекса-2,5-дієніл)сечовина 6.1516. Вихід 55%, т.пл. 156–157 °С. Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆), б, м.ч.: 1.07–1.11 т (3H, CH₂C<u>H₃</u>), 1.84 уш.с (6H, 2,6-Me), 3.01–3.05 д.д (2H, C<u>H</u>₂CH₃), 5.58 уш.с (2H, NH₂), 6.10 уш.с (2H, H^{3,5}), 6.78 уш.с (1H, NH). Знайдено, %: N 12.05, 12.34. C₁₁H₁₆N₂O₃. Обчислено, %: N 12.49.

7.5.5. Експериментальна частина до підрозділу 6.5

IЧ спектри сполук **6.153**, **6.155**, **6.157**, **6.159**, **6.161**–**6.163**, **6.165**, **6.166** знимали на спектрофотометрі UR-20 в KBr; спектри ЯМР ¹Н и ЯМР ¹³С – на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 300 МГц: в якості зовнішнього еталону використовували тетраметилсилан.

Вихідні сполуки синтезовано за описаними методиками **6.152а,6** [327], **6.154**, **6.156** [371], **6.158а,6** [147], **6.158в** [229], **6.160а,6** [276], **6.164а,6** [329].

N-Арилсульфоніл-2-ариламіно-3-хлор-1,4-нафтохіноніміни 6.162а–г. Суспензію 5 ммоль сполуки **6.161а**–г в 10 мл хлороформу (або етанової кислоти) кип'ятять зі зворотним холодильником протягом 30 хв. Реакційна маса набуває темно-червоне забарвлення. Після охолодження випадає темно-червоний осад N-арилсульфоніл-2ариламіно-3-хлор-1,4-нафтохіноніміну **6.162а**–г. Осад відфільтровують, сушать, перекристалізовують з етанової кислоти.

Кип'ятіння хіноніміну **6.162а**-г з ароматичними амінами, взятими в співвідношенні 1:2, в хлороформі протягом 2 годин не призводить до будь-яких змін

– виділяється вихідний хінонімін **6.162а–г**. Характеристики синтезованих сполук наведені в таблиці А.21.

Взаємодія N-арилсульфоніл-1,4-хінонмоноімінів 6.152а,6, 6.154. 6.168а–в, 6.160а,6 з первинними ароматичними амінами. В розчин 10 ммоль хіноніміну 6.152а,6, 6.154, 6.158а–в, 6.160а,6 в 7 мл хлороформу вносять 11 ммоль первинного ароматичного аміну. Реакцію проводять при кімнатній температурі і перемішуванні протягом 2 год. У разі утворення сполуки хінолідної будови 6.153а–д, 6.155а,6, 6.161а–г випадає осад. Осад відфільтровують, промивають невеликою кількістю хлороформу, етановою кислотою і великою кількістю води, сушать. В інших випадках додають в реакційну масу гексан. Через деякий час утворюється смолоподібний осад, який кристалізується. Осад сполук 6.159а–г, 6.163 фільтрують, промивають невеликою кількістю з етанової кислоти.

Сполука 6.152 в реакцію з 4-нітро-2,6-дихлораніліном не вступає.

Склад і будова 4-ариламіно-4-арилсульфоніламідо-2,3,5,6-тетрахлор-2,5-циклогексадієн-1-онів **6.153** доведені даними елементного аналізу (таблиця А.21), вивченням ІЧ, ЯМР ¹Н і ЯМР ¹³С спектрів (таблиці З.1, В.19, Г.13). Ця сполука має жовтий колір. В ІЧ спектрах сполук **6.153а**–д хінолідної структури присутні характерні смуги поглинання групи С=О і двох груп NH (див. табл. З.1). Спектри ЯМР ¹Н сполук **6.153а,** д відповідають запропонованій структурі (см. табл. В.19).

Склад і будова сполук **6.155, 6.157** подтверджені даними елементного аналізу (див. табл. А.21), ІЧ і ЯМР ¹Н спектрами (див. табл. З.1, В.19).

В ІЧ спектрах сполук **6.155** хінолідної структури присутні характерні смуги поглинання групи С=О і двох груп NH. В ІЧ спектрах сполук **6.157** присутні дві смуги поглинання груп С=О і С=N, характерні для хінонімінів (див. табл. 3.1).

В спектрі ЯМР ¹Н сполуки **6.155** присутній набір сигналів *n*-заміщених ароматичних ядер (групи 4-CH₃C₆H₄SO₂ і 4-BrC₆H₄NH), синглет шести протонів груп CH₃ хіноїдного ядра і синглет трьох протонів тозильної групи, а також широкий синглет протонів двох груп NH, очевидно, що знаходяться в обміні з протонами вологи в розчиннику (див. табл.В.19).

Для сполук **6.157а,6** в спектрах ЯМР ¹Н крім сигналів *n*-заміщеного бензольного ядра (група 4-BrC₄H₄N), є характерними широкі синглети протонів двох груп CH₃ хіноїдного ядра. Крім того, в спектрі сполуки **6.157а** присутні два розширених синглети протонів хіноїдного ядра (див. табл. В.19).

Склад і будову N-арилсульфоніл-2-ариламіно-1,4-нафтохінонімінів **6.159а**-г доведено даними елементного аналізу (див. табл. А.21), вивченням IЧ і ЯМР спектрів (див. табл. 3.1 і В.19), а також зустрічними синтезами.

В IЧ спектрах сполуки **6.159** присутні смуги поглинання, характерні для груп C=O, C=N, NH и SO₂ (див. табл. **3**.1).

В спектрах ЯМР ¹Н сполук **6.159в,г** присутні сигнали груп Ts (дублет дублетів в області 7.32–7.93 м.ч., синглет в області 2.44–2.45 м.ч.), сигнали ариламіногрупи в області 7.22–7.62 м.ч., сигнал одного протону хіноїдного ядра (синглет в області 7.62–7.64 м.ч.), уширений синглет групи NH в області 7.88–7.94 м.ч., а також набір сигналів, характерних для чотирьох протонів нафталінового ядра (див. табл. В.19).

Склад і будову сполук **6.161, 6.162, 6.163** доведено даними елементного аналізу (див. табл. А.21), вивченням ІЧ і ЯМР ¹Н спектрів (див. табл. 3.1 і В.19).

В IЧ спектрах сполук **6.161а–г** присутні сигнали двох груп NH, групи C=O i SO₂ (таблиця 3.1). В IЧ спектрах сполук **6.162а–г** присутній один сигнал групи NH, сигнали груп C=O, C=N i SO₂ (табл. 3.1). В IЧ спектрі сполуки **6.163** присутній один сигнал групи NH, сигнал груп C=O i C=N, але відсутн сигнали групи SO₂ (див.табл. 3.1).

Спектри ЯМР ¹Н сполук **6.161а–**г зареєструвати не вдається зважаючи на порівняно швидкий процес перегрупування в розчині CDC1₃.

В спектрах ЯМР ¹Н сполук **6.162а,г** присутні сигнали протонів груп ArSO₂ і Ar'N, сигнал протону групи NH в області 7.60–7.88 м.ч. (уширений синглет) і характерні сигнали протонів нафталінового ядра, що повністю відповідає запропонованій структурі (див. табл. В.19).

Спектр сполуки **6.163**, що містить, зокрема, сигнал групи NH у вигляді уширеного синглету 7.53 м.ч. і сигнал у вигляді мультиплету десяти протонів групи PhSO₂ і PhN, також відповідає запропонованій структурі (див. табл. В.19).

Склад і будову N,N'-ди-*n*-толілсульфоніл-N-*napa*-амінофеніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-фенілендіамінів **6.165а,б** і 4-ариламіно-4-арилсульфоніламідо-1-арилсульфоніліміно-2,3,5,6-тетрахлор-2,5-циклогексадієнів **6.166а–в** доведено даними елементного аналізу (таблиця А.21), вивченням спектрів (таблиці 3.1, В.19, Г.13).

В ІЧ спектрах сполук **6.165а,6** присутні поглинання в областях 3210–3270, 3340–3380 і 3405–3470 см⁻¹, характерні для груп NH і NH₂. В ІЧ спектрах сполук **6.166а–в** присутні смуги поглинання в интервалах 3235–3275, 3340–3375 і 1595–1605 см⁻¹, які характеризують, відповідно, дві групи NH і C=N (таблиця 3.1).

Сполука **6.165а** в спектрі ЯМР має сигнали протонів двох тозильних груп в області 7.36–7.68 м.ч., *n*-амінофенільної групи в області 7.15–7.60 м.ч., два дуже широких сигнали протонів груп NH і NH₂ 11.93 і 5.30 м.ч. і синглетний сигнал 2.40 м.ч. для шести протонів двох груп CH₃. Спектр ЯМР ¹Н сполуки **6.1656** є подібним до спектру сполуки **6.165а**. Два протони 4-аміно-3,5-дихлорфенільної групи проявляються у вигляді синглету 7.43 м.ч. (див. табл. В.19).

В спектрах ЯМР ¹Н сполуки **6.166а,6** присутні відповідні сигнали, характерні для груп $ArSO_2$ і 4- BrC_6H_4 . Протони груп NH в спектрі сполуки **6.166а** відсутні через обмін з протонами вологи в розчиннику (див. табл. В.19).

В спектрах ЯМР ¹³С сполук **6.166а,6** присутні сигнали атому Карбону групи С=N в області 144–150 м.ч. і *sp*³-гібридного атому Карбону хінолідної структури в характерній для нього області 108–110 м.ч. Решта сигналів також відповідають запропонованій структурі (див. табл. Г.13).

Взаємодія N,N'-діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондіімінів 6.164а,б з первинними ароматичними амінами. До розчину 5 ммоль бензохінондііміну 6.164а,б в 10 мл хлороформу додають 12 ммоль ароматичного аміну при кімнатній температурі. Реакційну масу перемішують 3–4 години. Випадає осад сполук 6.165а, б, 6.166а–в, який відфільтровують, промивають невеликою кількістю хлороформу і етанової кислоти, сушать (таблиця А.21).

Взаємодія N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохіноніміну 6.167г з ароматичними амінами. До розчину 0.5 ммоль хіноніміну в 5 мл хлороформу додають 0.5 ммоль ароматичного аміну. Перемішують на магнітній мішалці протягом 2 годин, залишають на ніч. Утворену в'язку масу розчиняють в невеликій кількості етанової кислоти, до отриманого розчину додають по краплях воду до утворення осаду. Сполуки 6.168а,6 очищають повторним переосадженням з етанової кислоти.

Характеристики сполук 6.168а, б наведені в таблиці А.22.

IЧ спектри сполук **6.168а,б** містять характерні смуги поглинання груп C=O, C=C і C=N хіноїдного ядра в областях 1640–1630, 1615–1610 і 1590–1580 см⁻¹ відповідно.

В спектрі ЯМР ¹Н сполуки **6.168а** є сигнали, відповідні запропонованій структурі (δ , м.ч.): 6.63–7.13 д.д (4H, 4-CH₃C₆H₄), 2.34 (3H, 4-CH₃C₆H₄), 2.24 уш.с, 1.98 уш.д, 1.50 уш.с (12H, CH₃ в хіноїдному ядрі). Слід зазначити магнітну нееквівалентність протонів метильних груп в положеннях 3 і 5, 2 і 6 хіноїдного ядра, яка не спостерігається для N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохіноніміну **6.167**.

Про наявність динамічного процесу *Z*,*E*-ізомеризації навколо Нітрогену в хіноніміні **6.168а** свідчать також уширені сигнали протонів метильних груп хіноїдного ядра.

7.5.6. Експериментальна частина до підрозділу 6.6

IЧ спектри сполуки **6.170** отримані на спектрофотометрі Specord 80-IR в КВг. Їх спектри ПМР виміряні на приладі Bruker WP-200 з робочою частотою 200 МГц відносно ТМС, спектр ЯМР ¹³С сполуки **6.170а** визначені на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 75.4 МГц відносно ТМС; в якості розчинника використовали ДМСО-d₆.

IЧ спектри синтезованих сполук **6.172, 6.173** отримані на спектрометрі Vertex– 70 в таблетках KBr, для сполук **6.172а–з, 6.173а–з** і в розчині CHCl₃ для сполук **6.173и–м**. Спектр ЯМР ¹³С для сполуки **6.173и** записаний на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 75,4 МГц в CDCl₃. Аналіз чистоти сполук проводили методом ТШХ на пластинах Silufol UV-254. В якості розчинника використовували хлороформ, ацетон, ТГФ, елюенту – спирт–хлороформ, 1:10, бензен–гексан, 10:1, гексан–етилацетат, 1: 2, прояв УФ-світлом.

Квантово-хімічні розрахунки виконані з використанням пакету Firefly QC [316], який частково заснований на вихідному коді пакету GAMESS (US) [317]. Пошук перехідних станів здійснювався з використанням стандартної процедури оптимізації структури.

Сполуки **6.169а–в, 6.171а–г** синтезировали хлоруванням 4-арилсульфоніламідо-1-нафтолів за методикою [276].

Реакція 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноиімінів 6.169а–в з тозилгідразином. До суспензії 0.001 моль 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4нафтохіноніміну 6.169а–в в 10 мл киплячого спирту (EtOH, *i*-PrOH) або в 15 мл киплячого CH₃C1 або CCl₄ додають 0.001 моль тозилгідразину. Після кип'ятіння протягом 7 хв випадає жовтий осад. Після охолодження осад відфільтровують і промивають великою кількістю киплячого етанолу. Характеристики синтезованих сполук – 2,3-дихлор-4-арилсульфоніламідо-4-*пара*-толілсульфонілгідразидо-1,4-дигідро-1-нафталінонів 6.170а–в – наведені в таблиці А.23.

Склад і будову сполук **6.170а–в** доведено результатами елементного аналізу (таблиця А.23), ІЧ спектрів, спектрів ПМР (таблиця В.20) і ЯМР ¹³С. В ІЧ спектрах присутне характерне поглинання групи С=О хінолідного ядра в області

1665–1670 см⁻¹ на відміну від поглинання групи С=О в вихідних хінонімінах **6.169** (1640–1660 см⁻¹). В спектрах сполуки **6.170а–в** відсутнє поглинання групи С=N.

У спектрі ЯМР ¹³С сполуки **6.170а** присутній характерний сигнал *sp*³-гібридного атому Карбону С⁴ хінолідної структури з хімічним зсувом 73.43 м.ч. Решта сигналів відповідають запропонованій структурі: δ (м.ч.) 174.08 (C=O), 150.99, 127.78 (С⁹, C¹⁰), 141.46, 139.09 (С¹ в C₆H₅SO₂ і 4-CH₃C₆H₄SO₂), 136.54, 133.70 (C², C³), 131.46 (С⁴ в 4-CH₃C₆H₄SO₂), 130.87, 130.56, 127.96, 127.12 (C⁵, C⁶, C⁷, C⁸), 127.58, 126.89, 126.00, 124.43, 123.86 (C², C³, C⁴ в C₆H₅SO₂; C², C³ в 4-CH₃C₆H₄SO₂), 19.24 (CH₃).

Реакція N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів 6.171а-г з ароїлгідразинами. а). До суспензії 0.002 моль N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміну 6.171а-г в 20 мл киплячого етанолу або CCl₄ додають 0.002 моль ароїлгідразину. Кип'ятять 3–5 хв. Колір реакційного розчину змінюється від жовтого до червоного, і починає випадати осад. Після охолодження осад відфільтровують і промивають етанолом. Осад являє собою суміш лимонно-жовтих і червоних кристалів. Дробової кристалізацією з етанової кислоти вдається виділити дві сполуки: 3-хлор-2ароїлгідразидо-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімін 6.172а-з червоного кольору і 2,3-дихлор-N-ароїламідо-1,4-нафтохінонімін 6.173а-г лимонного кольору. Для очищення сполук 6.172а-з і 6.173а-г їх розчини в хлороформі пропускають через колонку з силікагелем ЛСЛ 5/40, елюент – хлороформ. Додатково їх перекристалізовують з бензену.

б). До розчину 0.002 моль N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміну 6.171а–г в 20 мл хлороформу додають 0.002 моль ароїлгідразину. При кип'ятінні протягом 7 хв розчин набуває червоного забарвлення і випадає осад лимонного кольору. Після охолодження осади сполук 6.173а–г фільтрують, промивають метанолом і хлороформом. Фільтрат, що містить в основному сполуки 6.172 з домішкою сполук 6.173, пропускають через колонку з силікагелем ЛСЛ 5/40.

Експериментальні дані за реакцією N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.171а–г** з ароїлгідразинами наведені в таблиці Д.14. Сполуки **6.172а–г** і **6.173а,6** були синтезовані нами раніше і описані в роботі [197]. Характеристики сполук **6.172д–з** і **6.173в,д**, які синтезовані вперше, наведені в таблиці А.23.

Характеристики сполук **6.169а**, **6.171а** наведені в роботі [9], сполук **6.169б,в,з,и,л,м,о,п**, **6.171б,в,з,и,л,м,о,п** – в роботі [123], сполук **6.169г,д, 6.171г,д** – в роботі [100], сполук **6.169е, 6.171е** – в роботі [391], сполук **6.169ж,т, 6.171ж** – в

роботі [396], сполук **6.169к,н** – в роботі [371], сполук **6.169р**, **6.171р** – в роботі[245], сполуки **6.169с** – в роботі [447], сполук **6.171к,н** – в роботі [70].

Загальна методика реакцій N-метил(трифторметил,арил)сульфоніл-1,4бензохінонмоноімінів 6.174а-т з заміщеними гідразинами 6.175а-в, 6.177а-в. а). До розчину 2 ммоль хіноніміну 6.174а-р в 10 мл етанолу, ацетонітрилу, крижаної етанової кислоти або суміші етанової кислоти і хлороформу додають по краплях розчин 4 ммоль гідразину 6.175а-в у відповідному розчиннику при кімнатній температурі та при температурі кипіння розчинника для сполук 6.174а,6,г–з,к,л,н,о,р або при охолодженні до -10 ° С для сполук 6.174а-в, з, и, м, о, п. Реакційну суміш перемішують протягом 12 годин і фільтрують осад сполуки 6.176а-р, що випадає. Якщо осад не випадає, розчин виливають на лід або упарюють частину розчинника. Перекристалізовують з етанолу, суміші бензену і гексану (1: 2) або етанової кислоти.

б). До розчину 2 ммоль хіноніміну **6.174а-т** в 10 мл етанолу, хлороформу або ацетонітрилу додають по краплях розчин 2 ммоль гідразину **6.177а–в** у відповідному розчиннику при кімнатній температурі для сполук **6.174а,6,г–з,к,л,н,о,р–т** або при охолодженні до -10°C для сполук **6.174в,и,м,п**. Реакційну суміш перемішують протягом 2 годин і фільтрують осад, який випав. Якщо осад не випадає, частину розчинника упарюють. Перекристалізовують з етанолу.

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу отриманих сполук **6.178а–м** наведено в таблиці А.24, дані спектрів ЯМР ¹Н – в таблиці В.21.

7.5.7. Експериментальна частина до підрозділу 6.7

IЧ спектри синтезованих сполук в підрозділі 7.5.7 знімали на спектрофотометрі UR-20 в КВг. Спектри ЯМР ¹Н і ¹³С знімали на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 300 МГц; в якості зовнішнього еталону використовували тетраметилсилан.

Вихідні сполуки синтезовано за описаними методиками: (6.180а,б, 6.183а, 6.186а) [100], (6.186б) [62], (6.188а,б, 6.191а,б, 6.205а, 6.208а–в) [276, 327, 329], (6.211а) [217], (6.211б) [9] (6.214а,б) [451], (6.216а,б) [276, 327, 329].

2-Аміно-N-фенілсульфоніл-1,4-бензохінонімін 6.182а. Розчин 4 ммоль 2-азидо-4-фенілсульфоніламідофенолу **6.181а** в 15 мл етанової кислоти кип'тять 15 хв. При цьому спостерігається забарвлення розчину в темно-бордовий колір і виділення газу. Після охолодження з розчину випадає осад бордового кольору сполуки **6.182а.**

Аналогічно синтезують сполуки 6.213а, б зі сполук 6.212а, б.

2-Азидо-N-фенілсульфоніл-6-хлор-1,4-бензохінонімін 6.185а. До суспензії 4 ммоль сполуки **6.184a** в 7 мл етанової кислоти при кімнатній температурі і перемішуванні додають невеликими порціями 4.4 ммоль тетраацетату свинцю. Перебігає екзотермічна реакція, реакційну масу охолоджують холодною водою з тим, щоб температура реакційної маси не перевищувала 30°C. Через 10 хв після розчинення вихідної сполуки **6.184a** починає випадати червоний осад. У реакційну масу вносять декілька крапель етиленгліколю, перемішують 5 хв. Осад відфільтровують, промивають метанолом, сушать і перекристалізовують з етанової кислоти.

За аналогічною методикою синтезовані сполуки 6.1976, 6.1996, 6.202а, б із сполук 6.1966, 6.1986, 6.201а, б, відповідно.

N-Арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохіноніміни 6.190а–в. В 0.5 л гарячої води вносять 0.5 ммоль бікарбонату натрію, 0.5 моль 4-аміно-2,6-диметилфенолу і невеликими порціями при безперервному перемішуванні додають відповідний арилсульфохлорид. Температура реакційної суміші при цьому не повинна перевищувати 70°С. Після додавання усієї кількості сульфохлориду перемішування при 70°С продовжують ще 30 хв. Реакційну масу охолоджують. Осад відфільтровують і промивають водою. Перекристалізований з водноспиртового розчину 4-арилсульфоніламідо-2,6-диметилфенол окиснювали тетраацетатом свинцю. Для цього до розчину 0.05 моль 4-арилсульфоніламідо-2,6диметилфенолу в 7 мл крижаної етанової кислоти додають 0.055 моль тетраацетату свинцю і масу перемішують. Реакція є екзотермічної, тому реакційну масу охолоджують холодною водою, вихідний 4-арилсульфоніламідо-2,6-диметилфенол розчиняється і випадає жовтий осад. Через 15 хв вносять 1 мл етиленгліколю, ретельно перемешують, охолоджують і фільтрують жовтий осад, який відразу перекристалізовують з етанової кислоти.

2-Азидо-N-арилсульфоніл-3,5,6-трихлор-1,4-бензохіноніміни 6.193а,б. 4 ммоль сполуки **6.192а,б** кип'ятять 15 хв в 20 мл бензену. З реакційної маси виділяеться газоподібний хлороводень, який ідентифікують якісними реакціями. Після охолодження випадає червоний осад продукту реакції **6.193а,б**.

2-Азидо-N-арилсульфоніл-3,5-диметил-6-хлор-1,4-бензохіноніміни 6.202а,6 синтезовані за аналогічною методикою з 4-азидо-4-арилсульфоніламідо-3,5диметил-6-хлор-2,5-циклогексадиен-1-онів 6.204а,6. **N-Арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміни 6.195а,6** синтезують аналогічно сполукам **6.190а**–в через проміжне отримання 4-аміно-3,5-диметилфенолу і 4арилсульфоніламідо-3,5-диметилфенолу.

2,6-Діазидо-4-*п***-толілсульфоніламідо-3,5-диметилфенол 6.1986.** До розчину 5 ммоль хіноніміну **6.1996** в 20 мл етанової кислоти порціями додають 7 ммоль дитіонату натрію. Розчин поступово знебарвлюється, після чого додають декілька мілілітрів води. Випадає безбарвний осад, який відфільтровують, промивають великою кількістю води, сушать і перекристалізовують з бензену.

Аналогічно з 2-азидо-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.215а,6** синтезовані **2-азидо-4-арилсульфоніламідо-1-нафтоли 6.212а,6**.

N-Арилсульфоніл-3,5-диметил-2-хлор-1,4-бензохіноніміни 6.200а,б. В розчин 0.05 моль бензохіноніміну **6.195а,б** в 30 мл безводного хлороформу пропускають струм газоподібного хлороводню до знебарвлення реакційної маси і випадіння безбарвного осаду 4-арилсульфоніламідо-3,5-диметил-2-хлорфенолу. Осад відфільтровують, промивають хлороформом і перекристалізовують з суміші бензен–гексан (5:1). У суспензію 0.01 моль перекристалізованого осаду в 5 мл крижаної етанової кислоти вносять 0.011 моль тетраацетату свинцю при охолодженні і перемішуванні реакційної маси. Вихідний безбарвний осад розчиняється і випадає жовтий осад сполуки **6.200а,б**. У реакційну масу вносять 1 мл етиленгліколю, ретельно перемішують, охолоджують і фільтрують. Осад промивають невеликою кількістю етанової кислоти і відразу перекристалізовують з етанової кислоти.

N-Арилсульфоніл-3,5-диметил-2,6-дихлор-1,4-бензохіноніміни 6.203а,6 синтезовані аналогічно бензохінонімінам **6.200а,6** гідрохлоруванням хінонімінів **6.200а,6** і окисненням 4-арилсульфоніламідо-3,5-диметил-2,6–дихлорфенолів, що утворюються при цьому.

Взаємодія N–арилсульфоніл-*n*-хінонімінів 6.180а,6, 6.183а,6, 6.186а,6, 6.188а,6, 6.191а,6, 6.195а,6, 6.1976, 6.200а,6, 6.202а,6, 6.203а,6, 6.205а,6 з HN₃. В розчин 5 ммоль відповідного хіноніміну в 10 мл етанової кислоти вносять 7 ммоль азиду натрію. Реакцію проводять при кімнатній температурі і перемішуванні на протязі 1 години. Розчин забарвлюється в темно-червоний колір. У ряді випадків відразу утворюється осад, в інших випадках – після додавання декількох мілілітрів води. Осад відфільтровують, промивають водою, сушать і перекристалізовують з відповідного розчинника (див. табл. А.25). Продуктами реакції є сполуки 6.181а,6,

6.184a,ō, 6.185a,ō, 6.189a,ō, 6.192a,ō, 6.196a,ō, 6.198ō, 6.199a,ō, 6.201a,ō, 6.204a,ō, 6.206a,ō.

Взаємодія N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів 6.190а–в, 6.191а,б, 6.193а,б, 6.203а,б, 6.211а,б, 6.214а,б, 6.216а,б з HN₃. До розчину 5 ммоль відповідного хіноніміну в 15 мл киплячої етанової кислоти додають 10 ммоль азиду натрію. Реакційну масу кип'ятять 5 хв. При охолодженні починає випадати осад. Осад відфільтровують, промивають невеликою кількістю етанової кислоти, сушать і перекристалізовують з відповідного розчинника (див. табл. А.25). Продуктами реакції є сполуки 6.194а,б, 6.199а,б, 6.210а,б, 6.215а,б, 6.217а,б.

В разі сполук 6.190а-в реакція не відбувається – виділені вихідні хіноніміни.

Взаємодія N,N'-діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондіімінів 6.208а–в з HN₃. а). До розчину 5 ммоль бензохінондііміну 6.208а–в в 15 мл етанової кислоти додають 5.5 ммоль азиду натрію при кімнатній температурі. Реакційну масу перемішують 3–4 години. Випадає безбарвний осад. Осад відфільтровують, промивають етановою кислотою, сушать і перекристалізовують з бензену сполуки 6.209а–в, що отримані.

б). За тією ж методикою проводять реакцію з двома молями азиду натрію, отримані сполуки **6.210а,б**.

При кип'ятінні сполук реакції **6.209а–в**, **6.210а,б** виділені вихідні бензохінондііміни **6.208а–в**.

Склад і будова синтезованих сполук **6.181–6.217** доведені даними елементного аналізу (таблиця А.25), вивченням їх ІЧ, ЯМР ¹Н (таблиці З.2, В.22, В.23) і ЯМР ¹³С (таблиця Г.14) спектрів, а в ряді випадків – зустрічним синтезом.

В ІЧ спектрах заміщених фенолів, нафтолів і *пара*-фенілендіамінів, що містять групу N_3 (сполуки **6.181а,6, 6.184а, 6.196а,6, 6.1986, 6.201а,6, 6.206а,6, 6.217а**), проявляються характерні смуги поглинання азидогрупи в області 2110–2180 см⁻¹ (асиметричні валентні коливання) і 1220–1390 см⁻¹ (симетричні валентні коливання); груп SO₂, NH, OH (1150–1170 і 1320–1390, 3210–3290, 3380–3490 см⁻¹ відповідно). В ІЧ спектрах N-арилсульфоніл-*n*-хінонімінів, які містять групу NH₂ в хіноїдному ядрі (сполуки **6.182а, 6.213а,6**), присутні характерні смуги поглинання груп SO₂, C=N, C=O і NH₂ в областях 1150–1160 і 1320–1170, 1580–1600, 1680–1690 і 3300–3450 см⁻¹, відповідно. У N-арилсульфоніл-*пара*-хінонімінів, які містять групу N₃ в хіноїдному ядрі (сполуки **6.185а,6, 6.189а,6, 6.193а, 6.194а,6, 6.1976, 6.199а,6, 6.207а,6, 6.215а,6, 6.217а,6**), в ІЧ спектрах присутні характерні смуги поглинання груп SO₂, C=N, C=O і N₃
в областях 1150–1180 і 1315–1395, 1550–1600, 1660–1700, 1220–1390 і 2110–2180 см⁻¹ відповідно. У сполук реакції, що мають хінолідну структуру (сполуки **6.192а**, **6.204а,б, 6.209а–в, 6.210а,б**), в ІЧ спектрах спостерігаються характерні смуги поглинання груп SO₂, N₃, NH в областях 1150–1180 і 1340–1360, 1220–1250 і 2120–2150, 3215–3260 см⁻¹ відповідно, а також для сполук **6.192а, 6.204а,б** – поглинання групи C=O в області 1680–1700 см⁻¹.

В спектрі ЯМР ¹Н сполуки **6.181а** сигнал 6.93 с, м.ч., відповідає протону Н³, що знаходиться біля групи N₃, сигнали 8.07 д, м.ч. і 7.76 д, м.ч. відповідають протонам H⁵ і H^6 (J₀ 7.8 Гц); в спектрі присутні також сигнали протонів груп PhSO₂ і NH; сигнал протону групи ОН в спектрі не проявляється через наявність процесу обміну з протонами H₂O (волога) в ДМСО-d₆. Сполука **6.182а** в спектрі ЯМР ¹Н має сигнал протону H³ 7.63 д, м.ч. (J₄ 1.7 Гц), сигнал протону H⁶ 7.37 д, м.ч. (J₀ 8.7 Гц), сигнал протону Н⁵ 8.17 д.д, м.ч. (J₀ 8.7 Гц, J_м 1.7 Гц); присутні також сигнали протонів групи NH₂ і PhSO₂. В спектрах ЯМР ¹Н сполук **6.185а,6** сигнали в області 6.42–6.43 д. м.ч. і 7.61-7.63 д, м.ч. Ј_{Н Н}^{3,5} 2.4 Гц) відповідають протонам Н³ і Н⁵. Для сполук **6.189а,б** в спектрах ЯМР ¹Н окрім сигналів, характерних для протонів групи ArSO₂, присутній один сигнал в області 7.59–7.68 с, м.ч. (Н³ хіноїдного ядра біля групи N₃); це підтверджує наявність групи N₃ в положенні 2, а не в положенні 5 хіноїдного ядра, в результаті нуклеофільного заміщення атому Хлору. Для N-арилсульфоніл-2,3,6трихлор-1,4-бензохінонімінів в спектрах ЯМР ¹Н сигнал протону, що знаходиться біля атому Хлору, проявляється в більш слабкому полі в області 8.40-8.45 с, м.ч.; таким чином, сполуки 6.189а, б не можуть мати будову 2-азидо-N-арилсульфоніл-3, 6-дихлор-1,4-бензохінонімінів. У сполуці 6.192а крім сигналів протонів групи ArSO₂ присутній один сигнал протону групи NH (8.76 уш.с., м.ч.). Спектри ЯМР ¹Н сполуки 6.196а, 6.2026 повністю відповідають запропонованим структурам. Для сполуки 6.2096 є сигналів тозильних груп, характерним два набори ЩО свідчить про ïΧ нееквівалентність; крім того, присутній сигнал 9.02 уш.с., м.ч. протону NH.

Спектри ЯМР ¹Н сполук реакції N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів з HN₃ **6.210а,6, 6.215а, 6.217а,6** знаходяться в повній відповідності із запропонованими структурами.

В спектрі ЯМР ¹³С сполуки **6.189б** сигнал карбонільного атому Карбону через малу концентрацію речовини не проявляється. Сигнал атому Карбону С² зміщений в більш сильне поле за рахунок електронодонорного ефекту азидогрупи; інші сигнали атомів Карбону відповідають запропонованій структурі (віднесення сигналів

зроблено за допомогою спектру АРТ). У спектрі ЯМР ¹³С сполуки **6.192а** присутні сигнали карбонільного атому Карбону (169.41 м.ч.) і *sp*³-гібридного атому Карбону хінолідної структури (76.34 м.ч.).

Взаємодія N-тозил-2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохіноніміну 6.218 з азидом натрію. До суспензії 0.5 ммоль хіноніміну 6.218 в 3 мл етанової кислоти додають 0.15 г NaN₃, перемішують на магнітній мішалці. Поступово яскраво оранжеве забарвлення розчину переходить в блідо жовте. Безбарвний кристалічний продукт реакції 6.219, що випадає, фільтрують, промивають етановою кислотою.

Для IЧ спектру сполуки **6.219** ϵ характерними смуги поглинання груп NH, N₃, C=O i SO₂ з частотами 3233, 2082, 1635, 1341 i 1170 см⁻¹.

В спектрі ЯМР ¹Н сполуки **6.219** є уширений синглет протону групи NH (5.16 м.ч.), два дублети (1.71 і 1.79 м.ч.) дванадцяти протонів чотирьох груп CH₃ хінолідного ядра, а також відповідні сигнали протонів групи Ts (δ, м.ч.): 7.48–7.69 д.д. (4H), 2.43 с (3H, CH₃), що повністю відповідає запропонованій структурі.

У спектрі ЯМР ¹³С сполуки **6.219** спостерігається характерний сигнал sp^3 гібридного атому Карбону хінолідної структури в сильному полі [δ (C⁴) 94.19 м.ч.], інші сигнали повністю відповідають запропонованій структурі [δ (C⁴), м.ч.]: 180.90 (C=O), 146.68 (C⁴, Ts), 134.90 (C¹, Ts), 129.95, 127.73 (C^{2,3,5,6}, Ts), 129.43, 127.38 (C^{2,3,5,6}, хінолідного ядра), 24.23 (CH₃, Ts), 15.23, 11.47 (CH₃ хінолідного ядра).

IЧ спектри знимали на спектрометрі Vertex-70 в таблетках КВг для сполук 6.222, 6.223, 6.225а-е, 6.226а,в-е, 6.231в,г, 6.232в,г, 6.234а,б і в розчині CHCl₃ для сполук 6.220в,г, 6.221в,г, 6.224, 6.2276-е, 6.2286-д, 6.229в-д, 6.230в-д, 6.235а,б, 6.236а,б. Спектри ЯМР ¹Н отримали на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 300 МГц відносно ТМС в ДМСО-d₆ для сполук 6.222, 6.223, 6.225а-е, 6.226а,в-е, 6.231в,г, 6.232в,г, 6.234а,б і в CDCl₃ для сполук 6.220в,г, 6.221в,г, 6.224, 6.2276-е, 6.2286-д, 6.229в-д, 6.230в-д, 6.235а,б, 6.236а,б. Спектри ЯМР ¹⁹F знімали на приладі Gemini-200 з робочою частотою 188.14 МГц відносно фтортрихлорметану для сполук 6.221в,г, 6.223, 6.226а,в-е, 6.2286-д, 6.230в-д, 6.232а-г. Аналіз чистоти хінонімінів і сполук їх реакцій проводили методом ТШХ на пластинах Silufol UV-254. В якості розчинника використовували хлороформ, ацетон, ТГФ, елюент – спирт–хлороформ, 1:10, бензен–гексан, 10:1, гексан–етилацетат, 1:2, прояв УФ-світлом.

Квантово-хімічні розрахунки хінонімінів **6.220**, **6.221**, **6.237** і перехідних станів виконані з використанням пакету Firefly QC [316], який частково заснований

на вихідному коді пакету GAMESS (US) [317]. Пошук перехідних станів здійснювався з використанням стандартної процедури оптимізації структури.

Сполуки **6.220в,г**, **6.221в,г** синтезовані за методиками, наведеними в роботі [123]. Характеристики сполук **6.220а,6,д-ж**, **6.221а,6,д-ж**, **6.231а,6**, **6.232а,6** відповідають наведеним в роботі [123], сполуки **6.233а** – в роботі [396], сполуки **6.2336** – в роботах [391, 159]. Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу отриманих сполук **6.220в,г**, **6.221в,г** наведені в таблиці А.26, дані спектрів ЯМР ¹Н і ЯМР ¹⁹F – в таблиці В.24.

Взаємодія N-метил(трифторметил, арил)сульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів 6.220а–ж, 6.221а–ж, 6.233а,б з азидом натрію. а) До розчину 2 ммоль хіноніміну 6.220а–ж, 6.233а,б в 20 мл крижаної етанової кислоти за один прийом додають 4 ммоль сухого азиду натрію. Розчин забарвлюється в червоний колір, потім знебарвлюється. Після знебарвлення розчин виливають на лід. Осад відфільтровують і промивають водою. Перекристалізовують з етанової кислоти, суміші бензену і гексану (1:2) або очищають за допомогою колонкової хроматографії на силікагелю.

6) До розчину 2 ммоль хіноніміну **6.220а–ж, 6.221а–ж** в 10 мл хлороформу або хлористого метилену додають по краплях розчин 4 ммоль азиду натрію в 10 мл крижаної етанової кислоти при кімнатній температурі або при охолодженні до -10°C і продуванні аргону. Розчин забарвлюється в червоний колір, потім знебарвлюється. Після закінчення реакції хлороформ упарюють в вакуумі, залишок розчину виливають на лід. Осад відфільтровують і промивають водою. Перекристалізовують з етанової кислоти, суміші бензену і гексану (1:2) або очищають за допомогою колонкової хроматографії на силікагелю.

в) До розчину 4 ммоль азиду натрію в 10 мл крижаної етанової кислоти при кімнатній температурі і інтенсивному перемішуванні додають по краплях розчин 2 ммоль хіноніміну 6.220а, 6.221а протягом 30 хв. Розчин відразу знебарвлюється. Перемішують протягом години, потім упарюють в вакуумі, залишок виливають на лід. Екстрагують залишок етером, сушать над сульфатом магнію і упарюють розчинник. Перекристалізовують із суміші бензену і гексану (1:2).

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу отриманих сполук 6.222, 6.223, 6.225а–е, 6.226а,в–е, 6.2276–г, 6.2286–г, 6.231в,г, 6.232в,г, 6.234а,б, 6.235а наведені в таблиці А.26, дані спектрів ЯМР ¹Н і ЯМР ¹⁹Г – в таблиці В.24.

Окиснення сполук 6.222, 6.2256-е, 6.226а,в-д, 6.234а,б. а) До суспензії 1 ммоль сполуки 6.222, 6.2256-е, 6.226в-д в 20 мл безводного хлороформу або

хлористого метилену при перемішуванні додають 0,26 г (1,1 ммоль) оксиду срібла. Суміш перемішують протягом доби, осад срібла фільтрують, розчинник відгоняють у вакуумі, червоно-помаранчевий залишок перекристалізовують з сумішей бензен–гексан і хлороформ–гексан.

б) У 2 мл етанової кислоти суспендують 1 ммоль сполуки **6.234а,б**, нагрівають при перемішуванні до повного розчинення і охолоджують при постійному перемішуванні до 15–18°C. У реакційну масу за один прийом додають 0,21 г (1 ммоль) біхромату натрію і інтенсивно перемішують одну годину (температура не повинна перевищувати 35°C). Потім масу охолоджують до 15°C, осад фільтрують, промивають його етановою кислотою, потім етанолом.

Виходи, температури плавлення і дані сполук **6.2276–е**, **6.228в–д**, **6.235а,б** наведені в таблиці А.26, дані спектрів ЯМР ¹Н і ЯМР ¹⁹F – в таблиці В.24.

Реакція внутрішньо-молекулярного окиснення-відновлення сполук 6.225в-д, 6.226в-д, 6.234а, б. Сполуки 6.225в-д, 6.226в-д, 6.234а, б кип'ятять в 10-15 хвилин. етановій кислоті протягом При крижаній цьому розчин забарвлюється в темно-бордовий або фіолетовий колір. Після охолодження і розведення водою випадає осад темного кольору, який перекристалізовують з суміші бензену і гексану. Сполуки 6.229в.г., 6.230в.г були також отримані при пропусканні сполук 6.225в, г. 6.226в, г через колонку з силікагелем, елюент – бензен. Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу отриманих сполук **6.229в-д, 6.230в-д, 6.236а,6** наведені в таблиці А.26, дані спектрів ЯМР ¹Н і ЯМР ¹⁹F – в таблиці В.24.

В спектрах ЯМР ¹Н сполук **6.2256**–е сигнал групи CH₃SO₂ присутній в області δ 2,88–2,96 м.ч., сполук **6.2276**–е – в області δ 3,21–3,29 м.ч., сполук **6.229в**–д – в області δ 3,01–3,20 м.ч. Протони групи NH₂ в сполуках **6.229в–д, 6.230в**–д проявляються в вигляді уширеного синглету в області δ 5,06–5,98 м.ч. В спектрах ЯМР ¹⁹F синглет трифторметилсульфонільної групи присутній в області -76,04 – -76,85 м.ч. для сполук **6.2266**–е, в області -79,12 – -79,22 м.ч. для сполук **6.2286**–д і в області -79,76 – -81,18 м.ч. для сполук **6.230в**–д. В ІЧ спектрах сполук **6.222–6.228** смуга поглинання, яка характерна для азидогрупи, проявляється в області 2110–2180 см⁻¹, в ІЧ спектрах сполук **6.229в**–д, **6.230в**–д присутня смуга поглинання аміногрупи в області 3420–3465 см⁻¹.

IЧ спектри сполук **6.240–6.243**, **6.245**, **6.246**, **6.250**, **6.252–6.255**, **6.257**, **6.258** отримані на спектрофотометрі UR-20 в KBr. Спектри ЯМР ¹Н виміряні на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 300 МГц відносно ТМС в ДМСО-d₆ (**6.240а**,**в**),

в CDCl₃ (**6.241**, **6.243**, **6.246**, **6.250**, **6.253а**,**6**, **6.255а**,**6**, **6.258**) і в ацетоні-d₆ (**6.1946**). Спектри ЯМР ¹³С визначені на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 75.4 МГц відносно ТМС в гексаметаполі (**6.248**) і в CDCl₃ (**6.250**, **6.258**).

N-Ароїл-*пара***-хіноніміни 6.239а**−г синтезують за методикою, описаною в розділі 6.3; виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу сполуки **6.239а**: 68 %, т.пл. 119–120 °С. Знайдено, %: N 5.27, 5.42. С₁₆H₁₅NO₂. Обчислено, %: N 5.53; сполуки **6.239б**: 72 %, т.пл. 115–116 °С. Знайдено, %: N 5.08, 5.17. С₁₅H₁₂CINO₂. Обчислено, %: N 5.12; сполуки **6.239в**: 75 %, т.пл. 117–118°С. Знайдено, %: N 4.17, 4.25. С₁₅H₁₂BrClNO₂. Обчислено, %: N 4.40.

Хінонімін **6.244** синтезують із N-бензоїл-3,5-диметил-1,4-бензохіноніміну за методикою, описаною в роботі [460], шляхом його гідрохлорування і подальшого окиснення. Вихід 75 %, т.пл. 97–99°С. Знайдено, %: N 5.08, 5.19. С₁₅H₆ClNO₂. Обчислено, %: N 5.23. Вихід сполуки **6.244** 63 %, т.пл. 80–81°С. Знайдено, %: N 5.89, 5.94. С₁₅H₁₃NO₂. Обчислено, %: N 5.86.

Хіноніміни **6.247а-в**, **6.249**, **6.251а,б**), **6.256** отримані за методиками робіт [460, 332].

Взаємодія N-ароїл-1,4-бензохінонімінів 6.239а-в, 6.241, 6.244, 6.247а-в, 6.249, N-[N-арилсульфонілбенз(метил)імідоїл]-1,4-бензохінонімінів 6.251а,б, 6.253а,б, 6.256 з HN₃. В розчин 0.005 моль хіноніміну 6.239а-в, 6.241, 6.244, 6.247а-в, 6.251а,б, 6.253а,б, 6.256 в 10 мл етанової кислоти вносять 0.007 моль NaN₃. Реакцію проводять при кімнатній температурі і перемішуванні протягом 1 год. Розчин забарвлюється в темно-червоний колір. У ряді випадків відразу утворюється осад, в інших випадках – після додавання декількох мілілітрів води. Осад відфільтровують, промивають водою, сушать на відкритому повітрі і перекристалізовують з бензену.

Вихід сполуки **6.240a** 89 %, т.пл. 145–146 °С (з розкл.). Знайдено, %: С 64.46, 64.91; Н 5.36, 5.48. С₁₆Н₁₆N₄O₂. Обчислено, %: С 64.85; Н 5.44. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 2.01 с (3H, Me⁵), 2.06 с (3H, Me³), 2.37 с (3H, CH₃ в ArCO), 6.65 с (1H, H⁶), 7.30– 7.89 д.д (4H в ArCO), 9.54 с (1H, NH), 10.17 с (1H, OH). Вихід сполуки **6.2406** 91 %, т.пл. 136–137 °С (з розкл.). Знайдено, %: С 56.71, 56.80; Н 3.95, 4.10. С₁₅Н₁₃ClN₄O₂. Обчислено, %: С 56.88; Н 4.14. Вихід сполуки **6.2408** 87 %, т.пл. 142–143 °С (з розкл.). Знайдено, %: С 49.75, 49.83; Н 3.41, 3.54. С₁₅Н₁₃BrN₄O₂. Обчислено, %: С 49.88; Н 3.63. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 2.01 с (3H, Me⁵), 2.06 с (3H, Me³), 6.66 с (1H, H⁶), 7.72–7.91 д.д (4H в ArCO), 9.71 с (1H, NH), 10.69 с (1H, OH). Вихід сполуки **6.242** 82 %, т.пл. 136–137 °С (з розкл.). Знайдено, %: С 56.99, 60.15; Н 4.40, 4.59. С₁₆Н₁₅N₇O₂. Обчислено, %: С 56.97; Н 4.45. Вихід сполуки 6.245 87 %, т.пл. 143–144 °С (з розкл.). Знайдено, %: С 56.69, 56.78; Н 4.05, 4.13. С₁₅Н₁₃СlN₇O₂. Обчислено, %: С 56.87; Н 4.11. Вихід сполуки 6.248 78-81 %, т.пл. 153-154 °С. Знайдено, %: С 27.64, 27.85; Cl 27.18, 27.62. С6Cl2N6O2. Обчислено, %: С 27.82; Cl 27.37. Вихід сполуки 6.250 73 %, т.пл. 119-120 °С. Знайдено, %: С 29.05, 29.15; Н 1.03, 1.14. С₈Н₁₄Сl₄N₄O₂. Обчислено, %: С 29.12; Н 1.22. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 2.04 с (3Н, Me), 6.17 с (1H, NH). Вихід сполуки 6.252а 68 %, т.пл. 177-180 °С (з розкл.). Знайдено, %: С 59.61, 59.78; Н 4.29, 4.41. С21H19N5O3S. Обчислено, %: С 59.84; Н 4.54. Вихід сполуки 6.1526 81 %, т.пл. 168–170 °С (з розкл.). Знайдено, %: С 54.51, 54.62; Н 4.93, 5.01. С₁₇Н₁₉N₅O₃S. Обчислено, %: С 54.68; Н 5.13. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 2.01 с (3H, Me⁵), 2.05 с (3H, Me³). 2.41 с (3H, Me в ArSO₂), 2.58 с (3H, Me в RC=N), 3.04 уш.с (1H, OH), 6.68 с (1H, H⁶), 7.50–7.73 д.д (4H в ArSO₂), 9.05 уш.с (1H, NH). Вихід сполуки 6.254а 64 %, т.пл. 172–173 °С (з розкл.). Знайдено, %: С 54.31, 54.42; Н 3.60, 4.01. С21H18N8O3S. Обчислено, %: С 54.54; Н 3.92. Вихід сполуки 6.2546 59 %, т.пл. 120-121 °С (з розкл.). Знайдено, %: С 49.10, 49.15; Н 4.40, 4.49. С₁₇Н₁₈N₈O₃S. Обчислено, %: С 49.27; Н 4.38. Вихід сполуки 6.257 91 %, т.пл. 168-169 °С (з розкл.). Знайдено, %: С 54.92, 55.29; Н 3.75, 3.89. С₂₁Н₁₈ClN₅O₃S. Обчислено, %: С 55.32; Н 3.98.

Окиснення продуктів реакції приєднання HN_3 до хінонімінів 6.240а–в, 6.242, 6.245, 6.252а,6, 6.254а,6, 6.257. До суспензії 0.004 моль відповідного амінофенолу 6.240а–в, 6.242, 6.245, 6.252а,6, 6.254а,6, 6.257 в 7 мл етанової кислоти при кімнатній температурі і перемішуванні додають 0.0044 моль Pb(OAc)₄. Перебігає екзотермічна реакція, реакційну масу охолоджують, після чого випадає червоний осад. У реакційну масу вносять декілька крапель етиленгліколю і перемішують 5 хв. Осад відфільтровують, промивають метанолом, сушать на відкритому повітрі і перекристалізовують з етанової кислоти.

Вихід сполуки **6.241** 63 %, т.пл. 102–104 °С (з розкл.). Знайдено, %: С 65.01, 65.28; Н 4.62, 4.74. С₁₆Н₁₄N₄O₂. Обчислено, %: С 65.31; Н 4.76. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 2.12 с (3H, Me⁵), 2.43 с (3H, Me³), 2.43 с (3H, Me в ArCO), 6.47 с (1H, H⁶), 7.26–7.72 д.д (4H в ArCO). Вихід сполуки **6.243** 74 %, т.пл. 142–143 °С (з розкл.). Знайдено, %: С 57.12, 57.37; Н 3.84, 3.96. С₁₆Н₁₃N₇O₂. Обчислено, %: С 57.31; Н 3.88. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 2.02 с (3H, Me³), 2.02 с (3H, Me⁵), 2.42 с (3H, Me в ArCO), 7.26–7.69 д.д (4H в ArCO). Вихід сполуки **6.246** 71 %, т.пл. 138–139 °С (з розкл.). Знайдено, %: С 56.97, 57.11; Н 3.38, 3.47. С₁₅Н₁₁СlN₄O₂. Обчислено, %: С 57.23; Н

403 3 50 Сцектр ЯМР

3.50. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 1.98 с (3H, Me⁵), 2.23 с (3H, Me³), 7.48–7.85 м (5Н в ArCO). Вихід сполуки 6.253а 79 %, т.пл. 154–155 °С. Знайдено, %: С 60.01, 60.19; Н 3.86, 3.98. С21H17N5O3S. Обчислено, %: С 60.13; Н 4.09. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 1.94 с (3H, Me⁵), 2.09 с (3H, Me³), 6.51 с (1H, H⁶), 7.43–7.78 м (5H, Ph в RC=N), 7.51–7.98 м (5Н в ArSO₂). Вихід сполуки 6.2536 83 %, т.пл. 142–143 °С. Знайдено, %: С 54.65, 54.80; H 4.32, 4.70. С₁₇H₁₇N₅O₃S. Обчислено, %: С 54.98; H 4.61. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 1.99 с (3H, Me⁵), 2.13 с (3H, Me³), 2.34 с (3H, Me в RC=N), 2.42 с (3H, Me в ArSO₂), 6.28–7.77 д.д (4Н в ArSO₂), 6.47 с (1Н, Н⁶). Вихід сполуки 6.255а 86 %, т.пл. 143-145 °С. Знайдено, %: С 54.18, 54.13; Н 3.39, 3.52. С₂₁Н₁₆N₈O₃S. Обчислено, %: С 54.78; Н 3.50. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 1.97 с (3H, Me³), 1.97 с (3H, Me⁵), 7.41–7.75 м (5Н в RC=N), 7.50–7.96 м (5Н в ArSO₂). Вихід сполуки **6.2556** 83 %, т.пл. 141–142 °С. Знайдено, %: С 49.15, 49.28; Н 3.86, 4.02. С₁₇Н₁₆N₈O₃S. Обчислено, %: С 49.51; Н 3.91. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 2.01 с (3H, Me³), 2.01 с (3H, Me⁵), 2.31 с (3H, Me в RC=N), 2.42 с (3H, Me в ArSO₂), 7.27-7.76 д.д (4H в ArSO₂). Вихід сполуки 6.258 85 %, т.пл. 154-155 °С. Знайдено, %: С 55.37, 55.59; Н 3.43, 3.60. С21H16ClN5O3S. Обчислено, %: С 55.57; Н 3.55. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 1.96 с (3H, Me⁵), 2.26 с (3H, Me³), 7.42–7.76 м (5H в RC=N), 7.52–7.98 м (5H в ArSO₂).

N-(N-Фенілсульфонілбензімідоїл)-2-азидо-3,5-диметил-6-хлор-4-амінофенол 6.257. В розчин 0.07 моль N-(N-фенілсульфонілбензімідоїл)-2-азидо-3,5-диметил-1,4бензохіноніміну **6.253a** в 30 мл безводного хлороформу пропускають струм газоподібного хлороводню до знебарвлення реакційної маси і випадіння осаду сполуки **6.257.** Осад відфільтровують, промивають хлороформом і перекристалізовують з бензену. Речовина є ідентичною сполуці **6.257**, отриманої вище.

Склад і будову сполук **6.240а–в**, **6.241**, **6.242**, **6.243**, **6.245**, **6.246**, **6.248**, **6.250** доведено даними елементного аналізу, вивченням ІЧ, ЯМР ¹H, ¹³С спектрів.

В ІЧ спектрах відновлених форм, що містять групу N₃ **6.240а–в**, **6.242**, **6.245**, присутні характерні смуги поглинання азидогрупи в області 2110–2180 см⁻¹, груп С=О, NH, OH в областях 1650–1670, 3210–3290, 3380–3490 см⁻¹, відповідно. Для хінолідної структури **6.250** в ІЧ спектрі присутні характерні смуги поглинання груп С=О (ацетильна), С=О (хінолідна), N₃, NH 1650, 1685, 2100, 3180 см⁻¹ відповідно.

В спектрах ЯМР ¹³С сполуки **6.248** присутні два сигнали карбонільних атомів Карбону (174.15 і 167.87 м.ч.), а також два сигнали атомів Карбону, пов'язаних з атомами Хлору і азидогрупами – 147.52 і 126.93 м.ч., відповідно. В спектрі ЯМР ¹³С сполуки **6.250** є сигнали карбонільного атому Карбону (169.41 м.ч.) і *sp*³-гибридного

атому Карбону хінолідної структури (75.34 м.ч.), а також сигнали 143.51 м.ч. (C^2 , C^6), 133.09 м.ч. (C^3 , C^5) і сигнали ацетильної групи (17.38 и 169.17 м.ч.).

Для N-[N-арилсульфонілбенз(метил)імідоїл]-1,4-бензохінонімінів **6.253а,6, 6.255а,6, 6.258**, що містять групи N₃ в хіноїдному ядрі, в IЧ спектрах присутні смуги поглинання груп C=O, N₃, SO₂ в областях 1630–1660, 2100–2120, 1150–1180 см⁻¹, відповідно.

В спектрі ЯМР ¹³С сполуки **6.258** присутні сигнали атомів Карбону карбонільної групи хіноїдного ядра (174.25 м.ч.), імінної групи хіноїдного ядра (164.09 м.ч.) і бензімідоїльної групи (153.16 м.ч.) шість сигналів атомів Карбону двох фенільних груп, пов'язаних з атомами Гідрогену (133.89, 132.66, 129.20, 128.86, 128.35, 126.96 м.ч. (віднесення сигналів зроблено на підставі отриманого спектру АРТ), два сигнали атомів Карбону двох фенільних груп, пов'язаних з SO₂ і Карбоном іміногрупи (141.32, 131.16 м.ч.), чотири сигнали атомів Карбону хіноїдного ядра (143.46, 138.62, 137.09, 136.64 м.ч.), а також два сигнали атомів Карбону двох метильних груп (16.75, 13.75 м.ч.).

Спектри ЯМР ¹Н і ¹³С сполук **6.262–6.264** виміряні на приладі VXR-300 з робочою частотою 300 МГц відносно ТМС в ДМСО–d₆. ІЧ спектри отримані на спектрометрі UR-20 в таблетках КВг. Утворення сполук реакції і їх чистоту контролювали за допомогою ТШХ на пластинках Silufol UV-254. В якості розчинника використовували хлороформ, елюент – бензен–гексан (10:1) для сполук **6.262а–в – 6.264а–в**. Прояв пластинок проводили УФ світлом.

Квантово-хімічні розрахунки хіноніміну **6.260** і перехідних станів проводили з використанням програми пакету Firefly QC [316], який частково заснований на вихідному коді пакету GAMESS (US) [317]. Молекулярна структура досліджуваних сполук була розрахована в рамках теорії функціональної густини, із застосуванням функціоналу B3LYP. Для розрахунків використовувався стандартний базовий набір 6-31+G(d).

4-Аміно-N-[арил(фенокси,бензиліден)ацетил]феноли отримані ацилюванням 1,4-амінофенолів відповідними хлорангідридами арилетанової, феноксіетанової і коричної кислот в суміші ДМФА–СН₃CO₂H, 1:3 в присутності безводного ацетату натрію за методикою, описаною в роботі [159].

N-Арил(фенокси,бензиліден)ацетил-1,4-бензохінонмоноіміни 6.259а–в – 6.261а–в отримані окисненням відповідних 4-аміно-N-[арил(фенокси,бензиліден)- ацетил]фенолів тетраацетатом свинцю в етановій кислоті за методикою, описаною в

роботі [159]. Характеристики хінонімінів **6.259а–в – 6.261а–в** відповідають літературним даним [159].

Взаємодія N-арил(фенокси, бензиліден)ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів 6.259а–в – 6.261а–в з азидом натрію. До розчину 2 ммоль хіноніміну в 20 мл крижаної етанової кислоти за один прийом додають 4 ммоль азиду натрію, розчиненого в невеликій кількості крижаної етанової кислоти. Розчин забарвлюється в червоно-коричневий колір, потім через 1–2 години набував світло-коричневого забарвлення. Якщо продукт не випадає в осад, реакційну суміш виливають у воду з льодом при інтенсивному перемішуванні. Осад відфільтровують і промивають во-дою. Перекристалізовують продукти 6.262а–в – 6.264а–в із суміші бензен–гексан, 1:2.

В спектрах ЯМР ¹Н сполук **6.262а–в** – **6.264а–в** присутні сигнали протонів груп NH (8.88–9.53 м.ч.) і OH (9.29–9.52 м.ч.), протони груп CH₂, OCH₂ проявляються синглетами в областях **δ** 3.59–3.61 м.ч. і 4.66–4.69 м.ч., відповідно, а протони групи CH=CH сполук **6.262а–в** – у вигляді двох дублетів в області **δ** 6.88 – 7.53 м.ч. В IЧ спектрах сполук **6.262а–в** – **6.264а–в** спостерігається вузька інтенсивна смуга поглинання, характерна для азидогрупи в області 2180–2110 см⁻¹, а також полоси поглинання в областях 3350–3200 і 3430–3380 см⁻¹, характерні для груп NH і OH.

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу отриманих сполук **6.262а–в – 6.264а–в** наведені в таблиці А.27, дані спектрів ЯМР ¹Н – в таблиці В.25.

Хіноіміни **6.266–6.273** синтезовані за методиками, наведеними в роботі [432], хіноніміни **6.283а,б** – в роботі [461]. Характеристики синтезованих хінонімінів відповідають літературним даним: (**6.266а–6.273а**) – [432], (**6.266б**, **6.267б**, **6.268в**,г, **6.269б**, **6.2726**, **6.273б**) – [161], (**6.283а,б**) – [461].

Загальна методика реакції N-ариламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів 6.266-6.273, 6.283 з азидом натрію. До розчину 0.005 моль хіноніміну в 10 мл етанової кислоти вносять 0.010 моль азиду натрію (в разі хінонімінів 6.283 – 0.020 моль). Осад, що утворюється, відфільтровують, промивають водою, сушать. Сполуки 6.276, 6.277 перекристалізовують з етилацетату, 6.274, 6.275, 6.278, 6.279 – з суміші розчинників етилацетат–гептан, 7:3. Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу отриманих 2-азидо-4-(ариламінокарбоніл)амінофенолів 6.274–6.280 наведено в таблиці А.28, дані спектрів ЯМР ¹Н – в таблиці В.26.

Окиснення 2-азидо-N-ариламінокарбоніл-4-амінофенолів 6.268а, 6.269б. До охолодженої на крижаній бані суспензії 0.01 моль 2-азидо-4-амінофенолів **6.268а**, **6.269б** в невеликій кількості крижаної етанової кислоти (2–3 мл) додають 0.011 моль тетраацетату свинцю. Суміш перемішують 30 хв до утворення яскравопомаранчевої кристалічної маси, додають декілька крапель етиленгліколю, перемішують ще 5 хв і фільтрують. Осад перекристалізовують з бензену. Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу хінонімінів **6.284а,б** наведено в таблиці А.28, дані спектрів ЯМР ¹Н – в таблиці В.26.

Спектри ЯМР ¹Н сполук **6.274–6.284** виміряні на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 300 МГц відносно ТМС в DMSO-d₆ для сполук **6.274–6.280**, в CDCl₃ для сполук **6.281**, **6.282**, **6.284**.

В спектрах ЯМР ¹Н хінонімінів **6.284а,6** присутній синглет атомів Гідрогену двох метильних груп, що свідчить про їх еквівалентність. В ІЧ спектрах присутня характерна смуга поглинання азидогрупи в області 2110–2180 см⁻¹, а відповідно даним елементного аналізу і проби Бельштейну дані сполуки не містять галогену.

7.5.8. Експериментальна частина до підрозділу 6.8

IЧ спектри синтезованих сполук в підрозділі 6.8 знімали на спектрофотометрі UR-20 в таблетках KBr. Спектри ПМР, ЯМР ¹³C і ЯМР ³¹P–{¹H} знімали на приладі Varian VXR-300 з робочою частотою 300 МГц для спектрів ПМР і 75.4 МГц для спектрів ЯМР ¹³C відносно ТМС. Розчинник – ДМСО-d₆.

Вихідні сполуки **6.290а,6** синтезували за методикою, описаною в роботі [327], сполуки **6.300а,6** – в роботі [371] і сполуки **6.300г,** – в роботі [276].

Реакція N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів 6.290а,6, 6.298а,6 з діалкілфосфітами. До 2 мл діалкілфосфіту, нагрітого до 100–110°С, додають при перемішуванні 0.02 ммоль N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміну 6.290а,6, 6.298а,6. Перебігає екзотермічна реакція. Через декілька хвилин реакційна маса знебарвлюється. Після охолодження протягом декількох діб випадає безбарвний осад. Осад відфільтровують, промивають бутанолом, сушать, перекристалізовують з бутанолу. У разі реакції хінонімінів 6.290а,6 з діалкілфосфітами крім сполук фосфорилювання 6.292а,6 були виділені 2,3,5,6-тетрахлор-4-арилсульфоніламідофеноли 6.293а,6, які були ідентифіковані зі свідомо відомими сполуками, отриманими зустрічним синтезом [327], методами ТШХ і ІЧ спектроскопії. Склад і будову сполук **6.2916**, **6.292а,б**, **6.299а**–в доведено даними елементного аналізу (таблиця A.29), вивченням спектрів IЧ, ПМР (таблиця B.27), ЯМР ¹³С (таблиця Γ .15) і ЯМР ³¹Р–{¹H} (таблиця Д.15).

В ІЧ спектрах сполук **6.2916**, **6.299а–в**, що мають хінолідну структуру, присутне характерне поглинання в області 1670–1700 см⁻¹ для групи С=О і в області 3120–3240 см⁻¹ для групи NH. В ІЧ спектрах сполук **6.292а,6** присутне характерне поглинання для групи OH в області 3180–3220 см⁻¹. За спектрами ПМР сполук **6.2916**, **6.292а,6**, **6.299а–в** наведені в таблиці В.27 і повністю відповідають запропонованим структурам.

В спектрах ЯМР ³¹P–{¹H} сполук приєднання фосфорного фрагменту за атомом Нітрогену сигнал проявляється в області сильного поля (δ_p -2.0 – -8.3 м.ч. [256, 260, 263]), а для сполук хінолідної структури – в області більш слабкого поля (δ_p 8–17 м.ч. [256, 263]). Для сполуки **6.292а** в спектрі ЯМР ³¹P–{¹H} хімічний зсув сигналу має значення δ_p -3.5 м.ч., а для сполук **6.299а,в** – 15.4 і 11.7 м.ч. відповідно (таблиця Д.15), що підтверджує запропоновані структури цих сполук.

В спектрі ЯМР ¹³С сполуки **6.292а** відсутні сигнали, характерні для хінолідної структури: для карбонільного атому Карбону в області δ 170–180 м.ч. і *sp*³-гібридизованого атому Карбону в області δ 70–90 м.ч. А для сполуки **6.2996,в** вищевказані сигнали в спектрах ЯМР ¹³С присутні, що підтверджує їх хінолідну будову. Решта сигналів в спектрах ЯМР ¹³С сполук **6.292а, 6.2996,в** знаходяться в відповідності до запропонованих структур і наведені в таблиці Г.15.

2,3-Дихлор-N-арилсульфоніламідо-4-діалкоксифосфорил-1,4-дигідронафта-лін-1-они 6.301ж–и. Отримують за вищенаведеною методикою з відповідних 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів 6.300г,д і діалкілфосфітів. Перекриталізовують з бутанолу. Характеристики синтезованих сполук 6.301ж–и наведені в таблиці А.29. Сполуки 6.302ж–и з реакційної маси не виділяються. Утворення їх в результаті даної реакції разом зі сполуками 6.301ж–и підтверджено методом ТШХ, а також дослідженнями реакційної маси методом спектроскопії ЯМР ³¹P–{¹H} (див. таблицю Д.15).

Склад і будова сполук **6.301ж–и, 6.302ж** підтверджуються даними елементного аналізу (див. таблицю А.29), вивченням їх ІЧ і ЯМР ³¹Р–{¹H} спектрів (див. таблицю Д.15).

407

В ІЧ спектрах сполук **6.301ж–и**, що мають хінолідну структуру, присутнє характерне поглинання в області 1670–1690 см⁻¹ для групи C=O і в області 3120–3230 см⁻¹ для групи NH. Таким чином, наявність ACH3 C=N в N-арилсульфоніл-1,4-бензо(нафто)хінонмоноімінах призводить до переважного перебігу реакції з діалкілфосфітами за схемою 1,2-приєднання.

Діізопропіл-N-*n*-толілсульфоніламідо-N-2,3-дихлор-4-гідрокси-1-нафтиламідофосфат 6.302ж. До 3 мл триметилсилілдіізопропілфосфіту додають порціями при перемішуванні 0.01 моль 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноіміну 6.300г. Реакція є ізотермічною, тому кожну наступну порцію додають після охолодження суміші, підтримуючи температуру не вище 120–130°С. Суміш витримують 5–10 хв при 120–130°С, при цьому колір реакційної маси змінюється від червонокоричневого до світло-жовтого. Реакційну масу охолоджують і додають декілька крапель води. Утворена маслоподібна речовина закристалізовується протягом декількох днів. Кристали фільтрують, промивають метанолом, сушать, перекристалізовують з бутанолу. Характеристики діізопропіл-N-*n*-толілсульфоніламідо-N-2,3-дихлор-4-гідрокси-1-нафтиламідофосфату 6.302ж наведені в таблиці А.29. Сполука 6.302ж ідентична сполуці, що залишилася в реакційній масі після виділення сполуки 6.301ж, отриманої в результаті реакції нафтохіноніміну 6.300г з діізопропілфосфітом за вищенаведеною методикою.

Реакція N-арилсульфоніл-*n*-хінонімінів 6.285, 6.294, 6.305, 6.311, 6.314, 6.316, 6.320 з біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфінітом. До киплячого розчину 5 ммоль N-арилсульфоніл-*n*-хіноніміну в бензені вносять невеликими порціями розчин 5 ммоль біс(*n*-диметиламінофеніл)фосфініту в 15 мл бензену. Перебігає екзотермічна реакція. Реакційна маса набуває спочатку темне забарвлення, яке через декілька хвилин знебарвлюється. У ряді випадків утворюється маслоподібний шар, що кристалізується при тривалому стоянні, в інших випадках випадає осад з гарячого розчину або при стоянні протягом 1 доби (див. табл.Д.16). Отриманий осад відфільтровують, промивають бензеном і бутанолом-1.

Продукти проведених реакцій, їх молярне співвідношення в суміші і дані спектрів ЯМР ³¹Р–[¹H] наведені в таблиці Д.16.

В окремих випадках суміші отриманих сполук не розділялися.

Виходи, константи і дані елементного аналізу індивідуальних сполук наведені в таблиці А.30. Склад і будову сінтезованіх сполук підтверджено елементним аналізом, вивченням ІЧ, ЯМР ¹Н і ЯМР ³¹Р–[¹Н] спектрів.

Дані спектрів ЯМР ³¹Р–[¹H] і ЯМР ¹Н відповідають запропонованим структуррам і наведені в таблицях Д.16 і В.28.

В IЧ спектрах сполук **6.306а,6**, **6.312**, **6.315** присутні характерні смуги поглинання для груп NH, OH, і SO₂: для сполук **6.307**, **6.309**, **6.313**, **6.316**, **6.321** – характерні смуги поглинання груп NH, OH, і SO₂: для сполук **6.308**, **6.318** – характерні смуги поглинання груп NH, CO, і SO₂ і для сполук **6.297**, **6.322** – характерні смуги поглинання груп NH і SO₂, що повністю відповідає запропонованим структурам.

Вихідні сполуки синтезовано за методиками, описаними в літературі: (**6.305**а, **6.311г,д, 6.314**) [9]; (**6.285**), **6.305** [62]; **6.290**а [327]; **6.316**, **6.320** [276]; (**6.294**) [10].

7.5.9. Експериментальна частина до підрозділу 6.9

Метод дослідження, що був використаний, – тонкошарова вольтамперометрія [466]. Екперименти проводили в комірці з двома плоскопаралельними електродами з пірографіту загальною площею 2.26 см². Ефективна товщина зазору становила 18 мкм. В якості допоміжного електроду і електроду порівняння використані хлоросрібні електроди ЕВЛ-1М1. Значення потенціалів наведені відносно стандартного водневого електроду. Експерименти проведені при температурі 22 ± 1°C.

Відновлені форми хінонімінів (сполуки **6.324** і **6.326**) вводили в комірку у вигляді тонкої плівки, осадженої на поверхні пірографітових електродів з розчину в ДМФА. Товщина плівки – декілька молекулярних шарів. Густина речовини в плівці становила 2.2х10⁻⁹ моль/см².

Фоновим електролітом слугував 0.6 н розчин Na₂SO₄. Для підтримання бажаного значення pH в розчин додавали буфер гліцин–HCl (pH=1.1–3.5) або оцтово–ацетатний (pH=3.6–5.8). Значення pH вимірювалися на універсальному іономірі EB-74. Загальна іонна сила дорівнювала 1.0. Фоновий розчин готувався на бідистильованій воді з використанням реактивів кваліфікацією не нижче «х.ч.».

Циклічні вольтамперні криві реєстрували на двокоординатному самописці H307/1. Швидкість розгортки потенціалу 1 мВ/с задавався за допомогою універсального полярографу ПУ-1. Значення потенціалу вимірювалися цифровим вольтметром Щ1312.

Значення потенціалів редокс-переходу при даному значенні рН визначали за розташуванням піків окиснення-відновлення на кривих. Експериментальні дані представлені у вигляді діаграм рН-потенціал.

7.5.10. Експериментальна частина до підрозділу 6.10

Основні дані за мас-спектрами досліджених сполук **6.327а–н**, **6.328а–п**, **6.329а–м** наведені в таблиці И.1.

Мас-спектри електронного удару всіх досліджених в даній роботі сполук отримані на мас-спектрометрі M80A HITACHI (Японія) з системою обробки даних М-003 при безпосередньому введенні речовини в камеру іонізації: енергія іонізуючих електронів 70 і 12 або 20 еВ, температура камери іонізації 180°С, температура системи прямого введення від 150 до 296 °С і наведені в таблиці И.2.

7.5.11. Експериментальна частина до підрозділу 6.11

Рентгеноструктурне дослідження проведено на дифрактометрі «Хсаlibur-3» (МоК* випромінювання, ССD-детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування). Структури розшифровані прямим методом за комплексом програм SHELXTL [404]. Поглинання в структурах **6.345б** і **6.3586** враховано напівемпіричним методом за результатами мультисканування. Положення атомів Гідрогену виявлені з різницевого синтезу електронної густини і уточнені за моделлю "наїзника" з U_{ізо} = nU_{екв} неводневого атому, пов'язаного з даними Гідрогену (n=1.5 для метильних груп і n=1.2 для інших атомів Гідрогену). Кристалографічні дані і параметри експерименту наведені в таблиці Е.10. Координати атомів, а також повні таблиці довжин зв'язків і валентних кутів депоновані в Кембриджський банк структурних даних (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), відповідні номери ССDС наведені в таблиці Е.10.

Молекулярні структури хінонімінів за даними РСА наведені: для Nфенілсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.330a** на рисунку К.1, для Nфенілсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінонмоноіміну **6.3456** на рисунку К.2, для N-метилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.331** на рисунку К.3, для N-трифторметил-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.337** на рисунку К.4, для N-фенілкарбамоїл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.337** на рисунку К.5, для N-фенілсульфонілфенілімідоїл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.338** на рисунку К.6, для N-4-толілсульфонілфенілімідоїл-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонмоноіміну **6.3586** на рисунку К.7 і для N-4-хлорфенілсульфонілметилімідоїл-2,6диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.344** на рисунку К.8.

Квантово-хімічні розрахунки проводили з використанням програми Gaussian 09 [472]. Молекулярна структура досліджуваних сполук була розрахована в рамках теорії функціоналу густини, із застосуванням функціоналу M052X/CC-PVTZ [473]. Кон'югаційні і гіперкон'югаційні взаємодії в молекулах досліджувались в рамках теорії натуральних зв'язків орбіталей (NBO) [445] із застосуванням програми NBO 5.0 [446]. В якості вихідних параметрів для оптимізації використані дані рентгеноструктурного аналізу. Геометричні параметри хінонімінів **6.330–6.337**, **6.339–6.346**, **6.348**, **6.349**, **6.350а**, **6.351–6.356**, **6.358**, **6.359**, які отримані після оптимізації, добре узгоджуються з даними РСА.

7.5.12. Експериментальна частина до підрозділу 6.12

Рентгеноструктурне дослідження сполук 6.360, 6.361, 6.363, 6.364, 6.366, 6.368-6.380 проведено на автоматичному чотирикружному дифрактометрі «Siemens Р3/Рс» (МоК_а випромінювання, графітовий монохроматор, 20/0-сканування). Структури розшифровані прямим методом за комплексом програм SHELXTL [404]. Поглинання враховано напівемпіричним методом, крім структур 6.368, 6.378, 6.380, в яких поглинання не враховується. Положення атомів Гідрогену розраховані геометричним методом і уточнені за моделлю "наїзника" з U_{ізо} = nU_{екв} (n=1.5 для метильних груп і n = 1.2 для інших атомів Гідрогену). У ряді структур 6.363, 6.370, 6.371, 6.373, 6.374, 6.376, 6.380 частково ненасичені цикли, які мають конформацію напівкрісло або софа, є розупорядоченими за двома положеннями кожен. Заселеності цих ціклів уточнювалися незалежно і були зафіксовані на останніх циклах уточнення щоб уникнути численної осциляції. На розупорядочені фрагменти накладалися обмеження за фіксованими довжинами зв'язків C-Cl і C-C, також їх анізотропні теплові параметри були прийняті схожими з точністю до 0.015/0.030 Å². Кристалографічні дані і параметрі експерименту наведені в таблиці Е.11. Координати атомів, також повні таблиці довжин зв'язків і валентних кутів депоновані В а Кембриджський банк структурних даних (www.ccdc.cam.ac.uk/structures), номера CCDC 1556005-1556025

Молекулярні структури хінонімінів і напівхіноїдних структур за даними РСА

наведені: для N-фенілсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонмоноіміну **6.360** на рисунку К.9; для 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,2,3,3-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіну К.10; для 4-фенілсульфоніліміно-2,2,3-трихлор-1-оксо-1,2,3,4-6.361 на рисунку на рисунку К.11; для 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,2,3тетрагідронафталіну 6.362 трихлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіну 6.363 на рисунку К.12; для 4-фенілсульфоніліміно-2,3-дихлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіну 6.364 на рисунку К.13; для 4-(4-хлорфенілсульфоніл)іміно-2,3-дихлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіну 6.366 на рисунку К.14; для 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1ону 6.368 на рисунку К.15; для 4-(4-толілсульфоніл)іміно-3,5-диметил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-ону 6.369 на рисунку К.16; для 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,3,5,6,6пентахлор-2-циклогексен-1-ону 6.370 на рисунку К.17; для 4-фенілсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-ону 6.371 на рисунку К.18; для 4-(4-толілсульфоніл)іміно-6-метил-2,3,5,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-ону 6.362 на рисунку К.19; для 4-(4-толілсульфоніл)іміно-3-метил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1-ону 6.363 на рисунку К.20; для 4-фенілсульфоніліміно-3-метил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-ону 6.364 на рисунку К.21; для 4-фенілсульфоніліміно-3-метил-2,5,6,6-тетрахлор-2-циклогексен-1ону 6.365 на рисунку К.22; для 4-фенілсульфоніліміно-3,6-диметил-2,5,6-трибром-2циклогексен-1-ону 6.366 на рисунку К.23; для 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2-ізопропіл-5метил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-ону 6.367 на рисунку К.24; для N,N'-ди-(4хлорфенілсульфоніл)-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондііміну 6.368 на рисунку К.25; для 1,4-ди-(4-толілсульфоніл)іміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексену 6.369 на рисунку К.26 і для 1,4-ди-(4-хлорфенілсульфоніл)іміно-5,6-дихлор-1,2,3,4-тетрагідронафталіну 6.370 на рисунку К.27.

Для сполук **6.365** і **6.367** РСА, що виконані, розглянуті в розділах 5.7 і 6.11 відповідно.

Хіноїдні і напівхіноїдні сполуки, для яких виконані РСА, синтезовано за раніше описаними методиками: **6.360**, **6.361** [276], **6.362–6.364**, **6.366**, **6.370**, **6.371** [369], **6.368** [327], **6.369**, **6.376**, **6.377** [396], **6.372-6.375** [312], **6.378**, **6.379** [329], **6.380** [330].

IЧ спектри сполук, отриманих за реакцією зі спиртами, записані на спектрофотометрі UR-20 в таблетках КВг. Спектри ПМР отримані на приборі Varian VXR-300 з робочою частотою 300 МГц, відносно ТМС, в (CD₃)₂CO.

Вихідні сполуки синтезовані за методиками, наведеними в роботах [369, 329, 369]. Сполуки **6.370, 6.371, 6.368а,б, 6.389** отримані за методикою, описаною в роботі [327]. Сполуки **6.390а,в-ж, 6.381а-з**, [388], **6.363а-в** [276], **6.386а-з** [363],

6.387а,6 [364], **6.379а,6** [329] отримали за методиками, описаними в відповідних роботах.

2,3,5,6-Тетрахлор-4-арилсульфоніламідо-4-алкокси-2,5-циклогексадієн-1-они 6.390а–з. Розчин 0.002 моль 2,3,5,6,6-пентахлор-4-арилсульфоніліміно-2-циклогексен-1-онів **6.370, 6.371, 6.389** в 8 мл відповідного абсолютного спирту кип'ятять впродовж 3–5 хв, при цьому світло-жовте забарвлення вихідної сполуки поступово зникає. Контроль за ходом реакції здійснюється методом ТШХ (на пластинках Silufol UV-254, елюент – бензен–гексан, 5:1). Після охолодження реакційної маси осад, що утворюється, відфільтровують і промивають відповідним спиртом, перекристалізовують з суміші бензен–гексан. Сполуки **6.390а,в–з** порівнювали зі свідомо відомими 2,3,5,6тетрахлор-4-арилсульфоніламідо-4-алкокси-2,5-циклогексадієн-1-онами [388, 372]. Вихід сполуки **6.3906** 84 %, т.пл. 194°С. Знайдено, %: Cl 32.73, 32.79; N 3.22, 3.28. С₁₄H₁₁Cl₄NO₄S. Обчислено, %: Cl 32.90; N 3.25.

2,3-Дихлор-4-арилсульфоніламідо-4-алкокси-1,4-дигідронафталін-1-они 6.381а–к. Розчин 0.002 моль 2,2,3-трихлор-4-арилсульфоніліміно-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-онів **6.363а–в** в 8 мл відповідного абсолютного спирту кип'ятять впродовж 2 год. Жовте забарвлення вихідних сполук **6.363а–в** поступово зникає. Контроль за ходом реакції здійснюється методом ТШХ (на пластинках Silufol UV-254, елюент – бензен–гексан, 5:1). Після охолодження реакційної маси осад, що утворюється, відфільтровують і промивають відповідним спиртом, перекристалізовують з суміші бензен–гексан. Сполуки **6.381а–з** порівнюють зі свідомо відомими 2,3-дихлор-4арилсульфоніламідо-4-алкокси-1,4-дигідронафталін-1-онами [388]. Вихід сполуки **6.381и** 71 %, т.пл. 165°С. Знайдено, %: СІ 24.42, 24.46; N 3.18, 3.23. С₁₇H₂₂Cl₃NO₄S. Обчислено, %: СІ 24.59; N 3.24. Вихід сполуки **6.381к** 68 %, т.пл. 167°С. Знайдено, %: СІ 23.75, 23.49; N 2.98, 3.05. С₁₈H₁₄Cl₃NO₄S. Обчислено, %: СІ 23.82; N 3.13.

Реакція 2,3-дигалоген-4-арилсульфоніламіно-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1онів 6.3656, 6.3826,в зі спиртами. Розчин 0.002 моль сполук 6.3656, 6.3826,в в 8 мл абсолютного спирту (метанолу, етанолу, пропанолу і 2-пропанолу) кип'ятять впродовж 1 год. Розчин поступово набуває темно-жовте забарвлення. Контроль за ходом реакції здійснюють методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254, елюент – бензен–гексан, 5:1. В ході реакції в реакційній масі виявляються 2-галоген-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохіноніміни 6.3836,в. Після часткового видалення спирту в вакуумі водострумного насосу осаджується жовтий осад сполук, ідентичних свідомо відомим 2-галоген-1,4нафтохінонам 6.384, 6.385.

413

При повному видаленні спирту в вакуумі водострумного насосу утворюється липкий осад, перекристалізацією якого з води виділяють відповідні арилсульфаміди.

Реакція елімінування молекули спирту від 2,3,5,5,6,6-гексахлор-4-арилсульфоніламідо-4-алкокси-2-циклогексен-1-онів 6.386а–з. Нагрівають 0.002 моль сполуки 6.386а–з в тиглі на піщаній бані до температури вище температури їх плавлення (див. таблицю А.31). Сполуки 6.386а–з спочатку плавляться, потім спінюються за рахунок виділення пару спирту, розплав набуває жовтого забарвлення. Після охолодження тверду масу перекристалізовують з етанової кислоти. Отримані сполуки є ідентичними 2,3,5,5,6,6-гексахлор-4-арилсульфоніліміно-2-циклогексен-1онам 6.368а,б [327]. Температури плавлення сполук 6.368а,б і їх виходи наведені в таблиці А.31.

Аналогично проведені реакції елімінування молекули спирту від 2,3,5,5,6,6гексахлор-4-арилсульфоніламідо-4-метокси-1-арилсульфоніліміно-2-циклогексенів **6.387а,6** з отриманням сполук, ідентичних 2,3,5,5,6,6-гексахлор-1,4-діарилсульфоніліміно-2-циклогексенам [329]; від 4-арилсульфоніламідо-4-алкокси-2,5-циклогексадієн-1-нів **6.386а–з, 6.390а–з** з отриманням сполук **6.368а,6, 6.367а–в** [327, 371]: від 2,3-дихлор-4-арилсульфоніламідо-4-алкокси-1,4-дигідронафталін-1-онів **6.381а–к** з отриманням сполук **6.360а–в**, ідентичних 2,3-дихлор-N-арилсульфоніл-1,4-нафто-хінонімінам [276] (див. таблицю А.31).

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційного дослідження відкрито явище стеричної активації імінного зв'язку в N-заміщених *n*-хінонімінах з двома замісниками в *орто*положеннях до імінного атому Карбону та в полігалоїдних циклогексенових (напівхіноїдних) сполуках на їх основі, незвичний напрямок перебігу реакцій нуклеофільного приєднання до *n*-хінонімінів з активованим стерично напруженим зв'язком (ACH3) C=N, встановлені основні структурні, хімічні, фізико-хімічні та спектральні закономірності розглянутих сполук.

1. Розроблено методи прогнозування наявності АСНЗ С=N в N-заміщених пхінонімінах за прецизійними атомно-молекулярними моделями "Tartu Models" та квантово-хімічними розрахунками. Встановлено, що в N-заміщених *n*-хінонімінах АСНЗ С=N проявляється, коли валентний кут атому Нітрогену (C=N–X) становить більше 130 град; при валентному куті більше 145 град хіноніміни стають термодинамічно нестійкими і їх отримання є неможливим.

2. Рентгеноструктурний аналіз N-заміщених *n*-хінонімінів з об'ємними замісниками в обох *орто*-положеннях до імінного атому Карбону встановив, що ACH3 C=N може спостерігатися при куті C=N–X меншим за 130 град у випадку значного торсіонного кута $X-C=N-C^{3(5)}$ при зкручуванні імінного зв'язку внаслідок відхилення атому X від середньо-квадратичної площини хіноїдного циклу та збереженні стеричної напруги у вузлі C=N–X. Таким чином, стеричне напруження у фрагменті C=N–X здатне компенсуватися за рахунок збільшення валентного кута C=N–X та/або зкручення зв'язку C=N.

3. Показано, що величина сумарної енергії стеричного відштовхування між замісником біля атому Нітрогену і замісниками в *орто*-положеннях до імінного атому Карбону не може бути використана для визначення наявності АСНЗ С=N. Таким чином, простим і надійним методом виявлення АСНЗ С=N в N-заміщених *n*хінонімінах та напівхіноїдних структурах на їх основі є використання атомномолекулярних моделей "Tartu Models".

4. Вперше квантово-хімічними розрахунками за розподілом густини НВМО встановлена безумовна орієнтація входження атому галогену в хіноїдне ядро при гідрогалогенуванні N-заміщених *n*-хінонімінів.

5. Вперше доведено, що галогенування N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів відбувається шляхом початкового приєднання молекули галогену за C=C зв'язком хіноїдного ядра з утворенням напівхіноїдних циклогексенових структур, подальшим дегідрогалогенуванням останніх з відновленням хінонімінної структури, наступним приєднанням молекули галогеноводня та прототропного перегрупування циклогексенових структур, що утворюються, з відновленням бензоїдного ядра. також процеси окиснення відповідних амінофенолів, Спостерігаються шо утворюються, до хінонімінів. Виявлено особливості бромування N-заміщених 1,4бензохінонімінів з двома замісниками в орто-положеннях до імінного атому Карбону, з точки зору явища АСНЗ С=N. Показано, що при бромуванні виникають утруднення при отриманні хінонімінів з двома атомами Брому в положеннях 3 і 5 хінонімінного ядра, на відміну від хлорування.

6. Встановлено, що присутність АСНЗ С=N змінює напрямок реакції Nарилсульфоніл-*n*-хінонімінів з ароматичними амінами, гідразинами, азидною кислотою, діалкілфосфітами, фосфінітами – незважаючи на стеричні утруднення, реакції переважно відбуваються за схемами 1,2-нуклеофільного приєднання (1,2приєднання-елімінування) до активованого зв'язку С=N. Взаємодія N-заміщених *n*хінонімінів з АСНЗ С=N зі спиртами відбувається за схемою 1,2-приєднання з утворенням сполук хінолідної будови.

7. Встановлено, що наявність АСНЗ С=N приводить до значного зростання окисно-відновних потенціалів N-заміщених *n*-хінонімінів.

8. вперше отриманих N-Встановлено, що для при галогенуванні арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів N-арилсульфонілпохідних циклогексенових полігалоїдних напівхіноїдних сполук характерними є реакції відновлення, регіоспецифічного дегідрогалогенування та нуклеофільного заміщення N-вмісними тозилгідразином, арилсульфіновими гетероциклами, та азидною кислотами. Циклогексенові полігалоїдні напівхіноїдні сполуки виявляють оптичну активність і здатні до спонтанного поділу енантіомерів.

9. Знайдено, що для напівхіноїдних полігалоїдних сполук на основі Nзаміщених *n*-хінонімінів з АСНЗ С=N типовим є 1,2-приєднання нуклеофільних реагентів.

10. Визначено характерні особливості поведінки молекул N-арилсульфоніл-nхінонмоно- і діімінів з ACH3 C=N в умовах мас-спектрометричних досліджень, які полягають в наявності процесів монопротонування молекулярних іонів на відміну від N-арилсульфоніл n-хінонмоно- і діімінів без ACH3 C=N.

11. Встановлено, що N-заміщені *n*-хіноніміни з АСНЗ С=N мають аномально низькі бар'єри інверсії атому Нітрогену і їм властивий швидкий процес *Z*,*E*-ізомеризації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 Schmitt, R. Üeber orthobichlorazophenol / R. Schmitt, P.G. Bennewitz // Journal Prakt. Chem., 1874. Bd.8. № 1. S.1–10.
- Krause, A. Zur geschichte des paraphenylendiamins / A. Krause // Chem. Ber.,
 1879. Bd.12. № 1. S.47–56.
- Zinin, N. Üeber das azobenzid und die nitrobenzinsäure / N. Zinin // Journal Prakt.
 Chem., 1845. Bd.36. № 1. S.93–107.
- 4 Bandrowski, E. Über die oxidation des paraphenylendiamins und des paraamidophenols / E. Bandrowski // Monatsh., 1889. Bd. 10. № 1. S. 123–128.
- 5 Baeyer, A. Üeberdie einwirkung der salpetrigen säure auf dimethylanilin /
 A. Baeyer, H. Caro // Ber. Chem. Ges., 1874. Bd. 7. № 1. S.809–811.
- Witt, O.N. The application of indophenol blue to calico printing and dyeing /
 O.N. Witt // Journal Soc. Chem. Ind., 1882. Vol.1. № 7. P.255–258.
- Witt, O.N. On the azines and eurhodines and their relation to the saffranine group of artificial dyes / O.N. Witt // Journal Soc. Dyers and Colourists, 1887. Vol. 3.
 № 10. P. 152–156.
- Bandrowski, E. Über derivate chinonimids / E. Bandrowski // Monatsh., 1888. –
 Bd. 9. № 1. S.133–137.
- 9 Бурмистров, С. И. N-Аренсульфонилхинонимины / С.И. Бурмистров, Е.А. Титов // Журн. общей химии, 1952. – Т.22. – С.999–1004.
- 10 Adams, R. Quinone imides. I. p-Quinone disulfonimides // R. Adams, A. Nagarkatti // J. Am. Chem. Soc., 1950. Vol.72. № 10. P.4601–4606.
- 11 Авдєєнко, А.П. Хіноніміни: від протиракових препаратів до молекулярних комп'ютерів. Монографія / А.П. Авдєєнко, С.О. Коновалова. – Краматорськ, Донбаська державна машинобудівна академія. – 516 с. – 2018. ISBN 978-617-7415-40-3.
- 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 Rev. Toxicology, 2001. Vol. 31. № 1. P.55–138.
- 13 Антелава, Н.А. Влияние β-адреноблокаторов, обладающих различными свойствами, на функциональное состояние печени при остром токсическом гепатите, вызванном парацетамолом в эксперименте / Н.А. Антелава, Л.Ю. Габуния, К.Г. Гамбашидзе, Н.Г. Пхаладзе, Б.А. Арзиани // Georgian Medical News, 2009. № 5 (170). Р. 64–68.
- 14 Burke, A.S. Reactive nitrogen species in acetaminophen-induced mitochondrial

damage and toxicity in mouse hepatocytes / A.S. Burke, L.A. MacMillan-Crow, J.A. Hinson // Chem. Res. Toxicol., 2010. – Vol. 23. – № 7. – P. 1286–1292.

- Othman, S. Hydroxylation of diclophenac : an illustration of the complementary roles of biomimetic metalloporphyrin catalysts and yeasts expressing human cytochromes P-450 in drug metabolism studies / S. Othman, V. Mansuy-Mouries, C. Bensoussan, P. Battioni, D. Mansuy // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Series IIC Chemistry, 2002. T. 3. № 9. P. 751–755.
- Naisbitt, D.J. Investigation of the immunogenicity of diclofenac and diclofenac metabolites / D.J. Naisbitt, L.S. Sanderson, X. Meng, A.V. Stachulski, S.E. Clarke, B.K. Park // Toxicology Letters, 2007. Vol. 168. № 1. P. 45–50.
- Boelsterli, U.A. Diclofenac-induced liver injury: a paradigm of idiosyncratic drug toxicity. Review / U.A. Boelsterli // Toxicology and Applied Pharmacology, 2003.
 Vol. 192. № 3. P.307–322.
- Титов, Е.А. Синтез N-аренсульфонил-2-аренсульфонамидо-пара-хинониминов / Е.А. Титов, А.П. Авдеенко, В.Ф. Рудченко // Журн. орган. химии, 1972.
 Том 8. Вып. 12. С. 2546–2549.
- А.с. 428274 СССР, М.Кл. G01п 31/22. Кислотно-основный индикатор / Е. А. Титов, А. П. Авдеенко, В. Ф. Рудченко, В. В. Величко. № 1767577/23-4; заяв. 31.03.72; опубл. 15.05.74; Бюл. № 18. 2 с.
- 20 Авдеенко, А.П. Кислотно-основной индикатор / А.П. Авдеенко, А.М. Сурмий, Е.И. Юрченко, М.М. Кремлев, Н.П. Безверхий // Вопросы химии и хим. технологии. Изд-во Харьковского ун-та, 1981. – № 64. – С. 23–26.
- 21 Пат. 84243. Україна, МПК G01N31/22 (2006.01). Кислотно-основний індикатор / Авдєєнко А. П., Коновалова С. О., Безверхий М. П.; заявник і власник Донбаська державна машинобудівна академія – № u2013 05784 ; заявл. 07.05.2013 ; опубл. 10.10.2013 , Бюл. № 19. – 4 с.
- 22 Бурмистров, С.И. Реакция N-аренсульфонил-*пара*-хинониминов с ацил-(арил)гидразинами / С.И. Бурмистров, В.И. Марков, А.П. Авдеенко // Журн. орган. химии, 1975. – Том 11. – Вып. 6. – С. 1274–1277.
- 23 Авдеенко, А.П. Кислотно-основные индикаторы / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, Л.В. Семенякова // Вопросы химии и хим. технологии. Издво Харьковского ун-та, 1990. – № 92. – С. 33–37.
- 24 Авдеенко, А.П. Вулканизация хлоропренового каучука производными 1,4бензохинона / А.П. Авдеенко, В.М. Гончаров, Е.А. Титов, И.П. Черенюк // Химия и технология полимеров. Научно-технический сборник. Красноярск, 1974. – Вып. 2. – С.80–84.

- 25 Авдеенко, А.П. Сшивание СКД эфирами 1,4-бензохинондиоксима / А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная, В.Н. Калиниченко // Каучук и резина, 1994.
 № 4. С. 16–19.
- 26 Авдеенко, А.П. Вулканизация хлоропренового каучука солями хинонмонооксимов / А.П. Авдеенко, Е.Ф. Голуб, В.И. Скрипец, И.П. Черенюк // Сб. Вопросы химии и хим. технологии. – Харьков: Основа, 1980. – Вып. 60. – С. 14–18.
- 27 Шевцова, К.В. Соли хиноноксимов как вулканизующие агенты хлоропреновых каучуков / К.В. Шевцова, В.А. Пицык, Т.Е. Румянцева, А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная // Вопросы химии и хим. технологии, 2005. – № 6. – С. 147–152.
- 28 Шевцова, К.В. Особенности процесса вулканизации хлоропреновых каучуков медной солью хиноноксима / К.В. Шевцова, В.А. Пицык, Т.Е. Румянцева, А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная // Вопросы химии и хим. технологии, 2007. – № 6. – С. 178–182.
- 29 Авдеенко, А.П. Соли хинонмоно- и хинондиоксимов: синтез и вулканизационная активность / А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная, В.Н. Калиниченко // Каучук и резина, 1994. – № 3. – С. 20–24.
- 30 Авдеенко, А.П. Вулканизация каучуков общего назначения пара-хинон-(моно)диоксимуретанами / А.П. Авдеенко, В.Н. Калиниченко // Сб. Вопросы химии и хим. технологии. – Харьков: Основа, 1985. – Вып. 79. – С. 120–123.
- 31 Черенюк, И.П. Уретановые вулканизующие агенты и ускорители вулканизации хлоропренового каучука / И.П. Черенюк, А.П. Авдеенко // Каучук и резина, 1984. – № 2. – С. 20–22
- 32 Подобуев, Г. А. Вулканизационная активность продуктов конденсации аренсульфонилхинониминов с 4,4'-дипиридилом / Г.А. Подобуев, И.П. Черенюк, А.П. Авдеенко, А.В. Ананьин, Е.А. Титов // Сб. Вопросы химии и хим. технологии. – Харьков : Основа, 1974. – Вып. 36. – С. 102–104
- 33 Антонов, Б.Н. Вулканизация бутадиен-нитрильного каучука *моно*-эфирами *пара*-хинондиоксима / Б.Н. Антонов, Е.А. Титов, А.П. Авдеенко // Физикохимия процесса вулканизации. Сб. трудов ЛТИ. Ленинград, 1974. – С. 10–14.
- 34 А.с. 343578 СССР, МПК С08с 11/40. Способ модификации ненасыщенных каучуков / Титов Е. А., Калиниченко В. Н., Серая В. И., Блох Г. А., Авдеенко А. П. № 1385778/23-5 ; заявл. 16.12.1969 ; опубл. 19.10.1973 ; Бюл. № 42. 3с.
- 35 Авдеенко, А.П. Модификация каучука СКИ-3 1,4-бензохинондиоксимтранс-бис-ацетатом / А.П. Авдеенко, В.Н. Калиниченко // Сб. Вопросы химии и хим. технологии, – Харьков: Основа, 1984. – Вып. 75. – С. 84–87.

419

- 36 Калиниченко, В.Н. Модификация синтетического изопренового каучука ацилгидразонами хиноноксимов и хинониминов / В.Н. Калиниченко, А.П. Авдеенко, Ю.Я. Баканов, Г.А. Блох, В.И. Марков // Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим. технология, 1975. – Т. 18. – Вып. 7. – С. 1156–1159.
- 37 А.с. 891710 СССР, М.Кл. С08L 11/00, С08L 75/12. Вулканизуемая резиновая смесь / Черенюк И. П., Авдеенко А. П., Атясова Л. П., Марков В. И. – № 2903553/23-05; заявл. 04.04.1980; опубл.23.12.81, Бюл. № 47.
- 38 Калиниченко, В.Н. Влияние производных пара-хинондиоксима на когезионную прочность синтетического изопренового каучука / В.Н. Калиниченко, А.П. Авдеенко, Т.П. Лебедина, Г.А. Блох // Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим. технология, 1976. – Т. 19. – Вып. 5. – С. 768–770.
- 39 Авдеенко, А.П. Модификация каучуков на стадии грануляции / А.П. Авдеенко, В.И. Марков, В.Н. Калиниченко, Г.А. Блох // Сб. Вопросы химии и хим. технологии. – Харьков: Основа, 1976. – Вып. 45. – С. 15–21.
- 40 А.с. 461665 СССР, М.Кл. С23f 11/04. Способ защиты металлов от кислотной коррозии / А. Е. Титов, Г. А. Подобуев, В. Ф. Волошин, А. П. Авдеенко (СССР). – Заявл. 07.03.73 (для служебного пользования).
- А.с. 420654 СССР, М.Кл. С10т 1/48. Смазочная композиция / Е. А. Титов,
 А. П. Авдеенко, А. Г. Косенко, А. А. Суслов (СССР). Заявл. 04.01.72 ;
 опубл. 25.03.74 ; Бюл. № 11. С. 92.
- 42 Avdeenko, A.P. New medium and high-temperature plastic lubricants and prospects of their industrial application / A.P. Avdeenko, S.A. Konovalova, L.V. Nikitin // 9th International conference "Research and development in mechanical industry". RADMI-2009. Proceedings. Vol. 2. Vrnjacka Banja, Serbia, 2009. – P. 993–1003.
- Avdeenko, A.P. New medium- and high-temperature plastic lubricants for heavy-loaded components of rolling and sliding friction / А.П. Авдеенко, S.A. Konovalova // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. Краматорськ : ДДМА, 2005. № 1. С. 127–131.
- 44 Пат. 12342А Україна, МПК С10М 5/20. Високотемпературне мастило для важконавантажених вузлів тертя ковзання / Авдеенко А. П. № 95125267 ; заявл. 13.12.95 ; опубл. 28.02.97, Бюл. № 1.
- 45 Avdeenko, A.P. New medium- and hight-temperature plastic lubricants and prospects of their industrial application / A.P. Avdeenko. S.A. Konovalova, L.V. Nikitin // 8th International conference "Research and Development in Mechanical Industry". RADMI 2008. Proceedings on CD-ROM. Užice, Serbia, 2008. – P. 803–806.

- 46 Пат. 27393 Україна, МПК С10М 107/00, С10М 113/00, С10М 139/00. Високотемпературне пластичне мастило / Авдєєнко А. П., Поляков О. Є., Чередніченко П. Г. ; заявник і власник Донбаська державна машинобудівна академія. – № 93007731 ; заявл. 27.12.93 ; опубл. 15.09.2000, Бюл. № 4.
- 47 Пат. 63811 Україна, МПК (2011.01) С10М 105/00. Високо-температурне мастило для важконавантажених вузлів тертя ковзання / Авдєєнко А. П., Федорінов В. А., Бєлицька О. Я. – № u201102501 ; заявл. 02.03.2011 ; опубл. 25.10.2011, Бюл. № 20.
- Avdeenko, A.P. Tests of medium-temperature grease "NATOL-P-1" on roller-friction test machine / A.P. Avdeenko, S.A. Konovalova, E.A. Avdeenko // Michanical Testing and Diagnosis, 2011. Vol. 1. № 1. P. 54–58.
- Avdeenko, A.P. Investigation of efficiency of use of high-temperature greases in steel rolling: Part 1 / A.P. Avdeenko, M. Lutovać, S.A. Konovalova, M.V. Fedorynov // Applied Mechanics and Materials. 2015. Vol. 806. Р. 3–9.
- 50 Avdeenko, A.P. Investigation of efficiency of use of high-temperature greases in steel rolling: Part 2 / A.P. Avdeenko, M. Lutovać, S.A. Konovalova, M.V. Fedorynov // Applied Mechanics and Materials, 2015. – Vol. 806. – P. 10–15.
- 51 А.с. 414291 СССР, М.Кл. С10т 3/40, С10т 3/02. Смазочно-охлаждающая жидкость для резания металлов / Э. А. Станчук, Е. А. Титов, А. П. Авдеенко (СССР). № 1815741/23-4 ; заявл. 21.07.1972 ; опубл. 05.02.1974, Бюл. № 5.
- 52 Станчук, Э.А. Применение аддуктов N-аренсульфонил-пара-хинониминов с диакилфосфитами в качестве присадок к технологическим средам / Э.А. Станчук, В.Н. Грипас, А.П. Авдеенко, В.И. Марков, Е.А. Титов // Сб. Вопросы химии и хим. технологии. Харьков : Изд-во Харьковского ун-та, 1976. Вып. 43. С. 36–39.
- Avdeenko, A.P. The new process liguids for cutting of churlish metals and alloys, guaranteeing stable chip breaking / A. P. Avdeenko // 3rd International conference "Research and development in mechanical industry. RaDMI 2003". Proceedings. Herceg Novi, Serbia and Montenegro, 2003. Vol. 1. P. 614–621.
- 54 Пат. 84240 Україна, МПК (2013.01) С10М 105/00, С10М 125/126. Спосіб стабільного стружкодроблення при лезвійній обробці важкооброблюваних жароміцних сплавів і високоміцних термічно оброблених сталей / Авдєєнко А. П., Авдєєнко Є. А. ; власник Донбаська державна машинобудівна академія. № u201305778 ; заявл. 07.05.2013 ; опубл. 10.10.2013, Бюл. № 19.
- 55 Пат. 85984 Україна, МПК (2013.01) С10М 125/126. Захисно-технологічне середовище для лезвійної обробки важкооброблюваних жароміцних нікелевих сплавів і високоміцних термічно оброблених сталей / Авдєєнко А. П.,

421

Авдєєнко Є. А.; власник Донбаська державна машинобудівна академія. – № u201306937; заявл. 03.06.2013; опубл. 10.12.2013, Бюл. № 23.

- 56 Бурмистров, К.С. Синтез и реакционная способность хинониминов и их аналогов: дис. ... докт. хим. наук : 02.00.03 – органическая химия / Бурмистров Константин Сергеевич. – Днепропетровск, 1990. – 444 с.
- 57 Бурмистров, К.С. Необычная реакция присоединения хлористого водорода к N-замещенным пара-хинониминам / К.С. Бурмистров, Б.В. Мурашевич, Н.В. Торопин // Журн. орган. химии, 2011. – Том 47. – Вып.1. – С.140.
- 58 Мурашевич, Б.В. Взаимодействие аренальазинов 1,4-бензохинона с вторичными алифатическими аминами / Б.В. Мурашевич, К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин // Вопросы химии и хим. технологии, 2011. – № 1. – С.14–18.
- Myrashevich, B.V. Reaction of 4-[2-(arylmethylidene)hydrazinylidene]cyclohexa 2,5-dienones with aromatic amines / B.V. Myrashevich, K.S. Burmistrov, N.V.
 Toropin // Russ. J. Org. Chem., 2013. Vol.49. № 10. P.1466–1469.
- 60 Myrashevich, B.V. Unusual reaction of 4-[2-(nitrobenzylidene)hydrazinylidene]cyclohexa-2,5-dienone with propan-1-amine/ B.V. Myrashevich, K.A. Shreiber, N.V. Toropin, K.S. Burmistrov // Russ. J. Org. Chem., 2014. – Vol.50. – № 3. – P.452–453.
- 61 Фудзита, С. Химия хинондисульфонимидов и хинонмоносульфонимидов / С. Фудзита // Юки госэй кагаку кекайси, 1985. – Том 43. – № 2. – С.153–166.
- Фрейманис, Я.Ф. Исследование хинонмоно- и дииминов / Я.Ф. Фрейманис //
 Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1986. № 1. С.110–123.
- Adams, R. The synthesis and reactions of quinone mono- and di-imides / R.
 Adams, W. Reifschneider // Bull. Chem. Soc. France, 1958. № 1. P.23–65.
- 64 Huben-Weil. Methoden des organischen Chemie / Huben-Weil // Stuttgard: G Thieme Verlag, 1979. – Bd.7/3b. – S.233–349.
- 65 Авдеенко, А.П. Синтез, реакции и применение N-замещенных парахинониминов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 – органическая химия / Авдеенко Анатолий Петрович. – Днепропетровск, 1974. – 180 с.
- 66 Бурмистров, К.С. Синтез и исследование хинониминов и их производных / Дис. ... канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Днепропетровск, 1978. – 146 с.
- 67 Евграфова, Н.И. Реакции N-арилсульфонилхинониминов с N- и Рнуклеофилами / Дис. ... канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Краматорск, 1993. – 212 с.
- 68 Юсина, А.Л. Исследование полихлорпроизводных циклогексеновых структур на основе N-арилсульфонил-пара-хинониминов / Дис. ... канд. хим. наук,

специальность 02.00.03 – органическая химия. Краматорск, 1993. – 138 с.

- 69 Величко, Н.В. Галогенирование N-арилсульфонил-пара-хинонмоно и -дииминов и их восстановленных форм / Дис. ... канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Днепропетровск, 1994. – 271 с.
- 70 Менафова, Ю.В. N-Арилсульфонил-пара-хинонмоно и -диимины со стерически затрудненным атомом азота / Дис. ... канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Краматорск, 1999. – 142 с.
- 71 Гончарова, С.А. Синтез, строение и реакции полигалоидных полухиноидных структур на основе N-арилсульфонил-пара-хинониминов и эфиров парахинонмоноокимов / Дис. ... канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Краматорск, 1999. – 156 с.
- 72 Марченко, И.Л. Строение и реакционная способность N-ацил-, N-[N-арилсульфониларил(метил)имидоил]-1,4-бензохинониминов / Дис. ... канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Краматорск, 2001. – 180 с.
- 73 Коновалова, С.А. Галогенирование алкилзамещенных в хиноидном ядре Nарилсульфониларил-1,4-бензохинонмоноиминов и N-ароил(арилсульфонил)оксимино-2,5-циклогексадиен-1-онов / Дис. ... канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Краматорск, 2002. – 127 с.
- 74 Лудченко, О.Н. Закономерности процессов галогенирования и гидрогалогенирования N-замещенных пара-хинонмоноиминов / Дис. ... канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – органическая химия. Краматорск, 2007. – 188 с.
- 75 Санталова, А.А. Синтез, структурные особенности и реакционная способность N-арилсульфенил- и N-арилсульфинил-1,4-бензохинониминов / Дис. ... канд. хим. наук, специальность 02.00.03 органическая химия. Краматорск, 2008. 180 с.
- 76 Романьков, Д.А. Взаимодействие N-замещенных 1,4-бензохинониминов с арилсульфинатами натрия и роданидом калия / Дис. ... канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – Органическая химия: защищена 25.12.2009. – Краматорск, 2009. – 156 с.
- 77 Михайличенко, О.Н. Синтез, строение и реакционная способность Nсульфонилзамещенных 1,4-хинониминов / Дис. ... канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – Органическая химия. – Краматорск, 2012. – 173 с.
- 78 Михеенко, В.М. Синтез, строение и реакционная способность N-арил-(фенокси, бензилиден)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов / Дис. ... канд. хим. наук, специальность 02.00.03 Органическая химия. Краматорск, 2014. 142 с.

- 79 Леденева, О.П. Синтез, структура и реакционная способность N-ацил- и N-[арилсульфонилимино (метил, фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов / Дис. ... канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – Органическая химия. – Краматорск, 2016. – 183 с
- 80 Divakar, K.J. Quinone imine route to benzimidazol-2-ylcarbamates. Pt.3. Effect of extention of conjugation in the quinone imine / K.J. Divakar, B.U. Gaikwad, N.F. Tampal, S. Rajappa // J. Chem. Research (S), 1986. № 5. P.161.
- 81 Rajappa, S. Quinone imine route to benzimidazol-2-ylcarbamates. Pt.2. Synthesis of 5-sulfamido derivatives / S. Rajappa, R. Sreenivasan, A. Khalwadekar // J. Chem. Res. Synop., 1986. № 5. –P.160.
- 82 Густыня, Д.В. Хинонимины и хиноидные макроциклы. XVI. Бис-N-(4-Nбензолсульфонилимидо-2-хинонил)-бисациламидоуглеводороды / Д.В. Густыня, Э.Я. Маркава, Э.Э. Лиепиньш, Я.Ф. Фрейманис // Журн. орган. химии, 1989. – Том 25. – Вып.1. – С.143-149.
- Willstätter, R. Ueber die imine des chinons. III / R. Willstätter, A. Pfannenstiel // Ber., 1904. – Bd.37. – S.4605–4609.
- 84 Corbett, J.F. Benzoquinone imines. Part II. Hydrolisis of p-benzoquinone monoimine and p-benzoquinone diimine / J.F. Corbett // J. Chem. Soc. (B), 1969.
 № 3. P.213-216.
- 85 Testa, A.C. Chronopotentiometry with current reversal. Application to p-benzoquinone iminehydrolisis / A.C. Testa, W.H. Reinmuth // Analyt. Chem., 1960. – Vol.32. – № 11. – P.1512–1514.
- Irving, C.C. The Rate of Hydrolysis of 1,2-Naphtoquinone-1-imine / C.C. Irving //
 J. Org. Chem., 1960. Vol.25. № 3. P.464-465.
- 87 Cookson, R.C. The synthesis of thyroxine and related substances. Part XI. Diphenylamines / R.C. Cookson // J. Chem. Soc., 1953. № 4. P.643–654.
- А.с. 296761 СССР, МПК, С 07с 49/62. Способ получения 2,6-замещенных пбензохинонов / Е.А.Титов, Г.А.Подобуев (СССР). – Заявл. 24.11.1969; Бюлл. изобр., 1971. – № 9. – С.80.
- 89 Кутырев, А.А. Нуклеофильные реакции хинонов / А.А. Кутырев, В.В. Москва // Успехи химии, 1991. – Том 60. – Вып.1. – С.134–168.
- 90 Adams, R. Quinone imides. XXIII. Addition reactions of p-quinonedibenzimide and related compounds / R. Adams, D.S. Acker // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol.74. –№ 23. – P.5872–5876.
- 91 Авдеенко, А.П. Активированная стерически напряженная связь C=N в Nарилсульфонил-п-хинонмоно- и дииминах. І. Реакция со спиртами / А.П.

Авдеенко, А.Л. Юсина, Ю.В. Менафова, В.В. Пироженко // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып.10. – С.1530–1535.

- 92 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-pbenzoquinone imides / C.R. Fernando, J.C. Calder, K.N. Ham // J. Med. Chem., 1980. – Vol.23. – № 11. – P.1153–1158.
- 93 Fernando, C.R. N-Acetyl-2,3,5,6-tetrachloro-p-benzoquinone imine / C.R. Fernando, J.C. Calder // Austr. J. Chem., 1980. Vol.33. № 10. P.2299–2305.
- 94 Adams, R. Quinone imides. XVII. Addition of organic acids to pquinonedibenzimide and related compounds / R. Adams, D.S. Acker // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol.74. –№ 14. – P.3657–3659.
- 95 Adams, R. Quinone imides. XXV. Addition of mercaptans to p-quinonedibenzensulfonimide / R. Adams, E.F. Elslager, T.E. Young // J. Am. Chem. Soc., 1953. – Vol.75. – № 3. – P.663–666.
- 96 Adams, R. Quinone imides. XXVII. Addition reactions of substituted p-quinonedibenzensulfonimides / R. Adams, T.E. Young // J. Am. Chem. Soc., 1953. – Vol.75. – № 13. – P.3235–3239.
- 97 Adams, R. Quinone imides. XXXVIII. Adducts of p-quinonedimethanesulfonimide and their hydrolysis products / R. Adams, W.P.Jr. Samuels // J. Am. Chem. Soc., 1955. – Vol.77. – № 20. – P.5383–5385.
- 98 Adams, R. Quinone imides. XLII. Orientation of adducts from p-quinonedimethanesulfonimides / R.Adams, M.D.Nair // J. Am. Chem. Soc., 1957. – Vol.79. – № 1. – P.177–179.
- 99 Adams, R. Quinone imides. XLI. Orientation in the addition of thiophenol and benzenesulfinic acid to 2-substituted-p-quinondibenzimides / R. Adams, M.D. Nair // J. Am. Chem. Soc., 1956. – Vol.78. – № 22. – P.5932–5938.
- 100 Adams, R. Quinone imides. IV. p-Quinone monosulfonimides / R. Adams, J.H. Looker // J. Am. Chem. Soc., 1951. Vol.73. № 3. P.1145–1149.
- 101 Афанасьева, Г.Б. Тиаборование 1,4-бензохинон-4-фенилимино алкан- и арентиолами / Г.Б. Афанасьева, Е.В. Цой, О.Н. Чупахин, Е.О. Сидоров, С.В. Коновалов // Журн. орган. химии, 1985. – Том 21. – № 9. – С.1926–1932.
- 102 Бурмистров, К.С. Реакция N-(п-толил)-1,4-бензохинонмоноимина с 2,4динитротиофенолом / К.С. Бурмистров, В.Н. Торопин // Укр. хим. журнал, 2001. – Том.67. – № 6. – С.116–119.
- 103 Цой, Е.В. Реакции бензоаналогов N-фенил-1,4-бензохинонмоноимина с тиолами / Е.В. Цой, Г.Б. Афанасьева, О.Н. Чупахин, Е.О. Сидоров // Журн. орган. химии, 1989. – Том 25. – Вып.11. – С.2409–2416.

- 104 Ничволода, Т.В. Взаимодействие N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с гетерилмеркаптанами / Т.В. Ничволода, А.В. Харченко // Вопр. химии и хим. технологии, 2008. – № 3. – С.20–23.
- 105 Dahlin, D.C. Synthesis, decomposition kinetics and preliminary toxicological studies of pure N-acetyl-p-benzoquinone imine, a proposed toxic metabolite of acetaminophen / D.C. Dahlin, S.D. Nelson // J. Med. Chem., 1982. – Vol.25. – № 8. – P.885–886.
- Rundgren, M. Comparative cytotoxic effects of N-acetyl-p-benzoquinone imine and two dimethylated analogues / M. Rundgren, D.J. Poruber, P.J. Harvison, J.A. Cotgreave, P. Moldéus, S.D. Nelson // Molecular Pharmacology, 1988. – Vol.34. – P.566–572.
- 107 Chen, W. Protein and nonprotein cysteinyl thiol modification by N-acetyl-p-benzoquinone imine via a novel ipso adduct / W. Chen, J.P. Shockcor, R. Tonge, A. Hunter, C. Gartner, S.D. Nelson // Biochemistry, 1999. Vol.38. № 25. P.8159–8166.
- 108 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-метил(трифторметил, арил)сульфонил-1,4бензохинонмоноиминов с меркаптанами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Михайличенко // Вопр. химии и хим. технологии, 2012. – № 2. – С.9–14.
- 109 Коновалова, С.А. Взаимодействие сульфонилпроизводных 1,4-бензохинонмоноимина с тиолами / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, С.А. Гончарова // Журн. орган. химии, 2015. – Том 51. – Вып.8. – С.1113–1117.
- 110 Kramer, D.N. Preparation of quinone sulfenimines / D.N. Kramer, R.M. Gamson
 // J. Org. Chem., 1959. Vol.24. № 8. P.1154–1155.
- Gebauer-Fulnegg, E. Quinonesulfurimines / E. Gebauer-Fulnegg, H.A. Beatty // J.
 Am. Chem. Soc., 1927. Vol.49. № 5. P.1361–1365.
- Riesz, E. Zur kenntnis der organishen schwefel-shickstoff-bindung / E. Riesz, R.
 Pollak, J. Riesz // J. Monatsh. Chem., 1931. Bd.58. S.170–175.
- 113 Fearon, W.R. The detection and estimation of uric acid by 2,6-dichloroquinonechloroimide / W.R. Fearon // Biochem. J., 1944. – Vol.38. – P.399–402.
- 114 McAllister, R.A. A colorimetric method for the determination of 1-methyl-2mercantoimidazole / R.A. McAllister // J. Pharm. and Pharmacol., 1951. – Vol.3. № 1. – P.506–510.
- McAllister, R.A. The colorimetric determination of methylthiouracil and propylthiouracil in tablets using dichloroquinone chlorimide / R.A. McAllister, K.W. Howells // J. Pharm. and Pharmacol., 1952. Vol.4. № 4. P.259–261.

- 116 Searle, C.E. Color reactions of 2,6-dichloroquinone chlorimide with derivatives of glyoxaline-2-thiol / C.E. Searle // J. Appl. Chem., 1955. – Vol.5. – № 7. – P.313–316.
- 117 Коновалова, С.А. Взаимодействие N-хлор-1,4-бензохинонмоноиминов с тиолами // С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, А.А. Санталова, Е.Н. Лысенко, К.С. Бурмистров // Журн. орган. химии, 2016. – Том 52. – Вып.9. – С.1300–1308.
- 118 Гадомская, А.В. Особенности кинетики радикальных реакций хинониминов с 2-меркаптобензотиазолом / А.В. Гадомская, С.Я. Гадомский, В.Т. Варламов // Изв. АН. Сер. хим., 2013. – Том 62. – №7. – С.1558–1563.
- 119 Варламов, В.Т. Механизм реакции N,N-дифенил-1,4-бензохинондиимина с тиофенолом в н-пропиловом спирте / В.Т. Варламов, С.Я. Гадомский, А.В. Гадомская // Кинетика и катализ, 2015. – Том 56. – №3. – С.277–285.
- 120 Варламов, В.Т. Кинетика и механизм цепной реакции N,N'-дифенил-1,4бензохинондиимина с тиофенолом в хлорбензоле / В.Т. Варламов, А.В. Гадомская // Журнал физич. химии, 2015. – Том 89. – № 4. – С.629–637.
- 121 Авдеенко, А.П. Роданирование N-арилсульфонил-, N-ароил- и N-[(N-арилсульфонил)бензимидоил]-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, В.В. Пироженко, С.А. Коновалова, Д.А. Романьков, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкин // Журн. орган. химии, 2009. – Том 45. – Вып.3. – С.419–426.
- 122 Rajappa, S. Quinon-imides: regiospecificity of nucleophilic attack on Nalkanesulphonyl-N'-alkanoyl-1,4-benzoquinoneimines / S. Rajappa, S.J. Shenoy // Tetrahedron, 1986. – Vol.42. – № 20. – P.5739–5746.
- 123 Авдеенко, А.П. Синтез и роданирование N-алкил(трифторметилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Михайличенко, С.В. Шеляженко, В.В. Пироженко, Л.М. Ягупольский // Журн. орган. химии, 2011. – Том 47. – Вып.4. – С.513–522.
- 124 Бурмистров, К.С. Взаимодействие N-(пара-толил)-1,4-бензохинонмоноимина с роданистоводородной кислотой / К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин, С.И. Бурмистров, В.М. Ничволода // Журн. орган. химии, 1992. – Том 28. – Вып.9. – С.1900–1904.
- 125 Бурмистров, К.С. Реакционная способность хинониминов и их аналогов / К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин, А.В. Вакуленко, А.Г. Юрченко, В.И. Марков // Вопр. химии и хим. технологии, 2000. – № 2. – С.30–33.
- 126 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-ацетил- и N-[арилсульфонабомино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.П. Леденева, А.Л. Юсина // Вопр. химии и хим. технологии, 2012. № 3. С.9–19.

427

- 127 Коновалова, С.А. Роданирование N-арил-, N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]производных 1,4-бензохинонмоноимина / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, О.П. Леденева, А.Л. Юсина, В.В. Пироженко, О.В. Шишкин, Г.В. Паламарчук // Журн. орган. химии, 2014. – Т.50. – Вып.5. – С.650–660.
- 128 Бурмистров, К.С. Синтез и окислительно-восстановительные потенциалы Nароилхинониминов / К.С. Бурмистров, С.И. Бурмистров // Вопр. химии и хим. технологии, Харьков, 1979. – № 55. – С.120–122.
- 129 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-фенил(бензилиден, фенокси)ацетил-1,4бензохинонмоноиминов с роданидом калия и азидом натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, В.М. Васильева // Вопр. химии и хим. технологии, 2012. – № 6. – С.17–22.
- Коновалова, С.А. Роданирование N-[фенил(бензилиден, фенокси)ацетил]замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, В.М. Васильева, С.А. Гончарова // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып.11. – С.1689–1693.
- 131 Коновалова, С.А. Взаимодействие N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия и тиомочевиной / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, М.В. Полищук, Е.Н. Лысенко // Вопр. химии и хим. технологии, 2016. – Том 1 (105). – С.14–19.
- 132 Tret'yakova, E.V. Synthesis of 5-hydroxy-1,3-benzoxathiol-2-one and 2-amino-1,3-benzothiazol-6-ol derivatives from chrysenequinonecarboxylic acid / E.V. Tret'yakova, O.B. Flekhter, F.Z. Galin, E.E. Shul'ts, G.A. Tolstikov // Russ. J. Org. Chem., 2005. – Vol.41. – № 6. – P.828–831.
- 133 Lau, P.T.S. A one-step synthesis of 5-hydroxy-1,3-benzoxatiol-2-ones from quinones and thiourea / P.T.S. Lau, M. Kestner // J. Org. Chem., 1968. – Vol.33. – № 12. – P.4426–4431.
- Lau, P.T.S. Reaction of quinones with thiourea. A novel route to 2-amino-6-hydroxybenzothiazoles and 2-amino-5-hydroxynaphtho[1,2-d]thiazoles / P.T.S.
 Lau, T.E. Compf // J. Org. Chem., 1970. Vol.35. № 12. P.4103–4108.
- 135 Коновалова, С.А. Роданирование N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, А.Г. Сергеева, С.А. Гончарова, М.В. Полищук // Вопр. химии и хим. технологии, 2014. – Том 5–6 (98). – С.17–21.
- 136 Авдеенко, А.Р. Роданирование N-арилсульфонил-N'-ароил-1,4-бензохинондииминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, Д.А.Романьков // Вопр. химии и хим. технологии, 2009. – № 1. – С.9–13.

- 137 Коновалова, С.А. Роданирование N-арилсульфонил-N'-ароилзамещенных 1,4-бензохинондииминов / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, В.В. Пироженко, С.А. Гончарова, О.В. Шишкин, Г.В. Паламарчук // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып.10. – С.1481–1486.
- Finley, K.T. Addition of arylsulfinic acids to N,N-dialkylquinone diimines / K.T.
 Finley, R.S. Kaiser, R.L. Reeves, G. Werimont // J. Org. Chem., 1969. Vol.34.
 № 7. P.2083–2090.
- Adams, R. Quinone imides. XXXIX. Adducts of quinone monoimides and conversion of active methylene adducts to benzofurans / R. Adams, L. Whitaker // J. Am. Chem. Soc., 1956. Vol.78. –№ 3. P.658–663.
- 140 Авдеенко, А.П. Реакции N-арил(метил, трифторметил)сульфонил-1,4бензохинонмоноиминов с сульфинатами натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Михайличенко, С.В. Шеляженко, В.В. Пироженко, Л.М. Ягупольский // Журн. орган. химии, 2012. – Том 48. – Вып.2. – С.233–244.
- 141 Авдеенко, А.П. Реакция N-аренсульфонил-пара-хинониминов с арилсульфиновыми кислотами / А.П. Авдеенко, Л.П. Атясова, В.И. Марков // Вопросы химии и хим. технологии, 1978. – Вып.51. – С.53-57.
- 142 Adams, R. Quinone imides. XXXIII. Orientation of adducts from 2benzenesulfonyl-p-quinonedibenzenesulfonimide / R. Adams, T.E. Young, R.W.P. Chort // J. Am. Chem. Soc., 1954. – Vol.76. –№ 4. – P.1114–1118.
- Adams, R. Quinone imides. XX. Additions to 1,4-naphthoquinonedibenzesulfonimide
 / R.Adams, W.Moje // J. Am. Chem. Soc., 1952. Vol.74. № 22. P.5560–5562.
- 144 Adams, R. Quinone imides. XL. Orientation in the addition of hydrogen chloride to 2-substituted-p-quinonedibenzimides / R. Adams, M.D. Nair // J. Am. Chem. Soc., 1956. – Vol.78. –№ 22. – P.5927–5931.
- 145 Ничволода, В.М. Реакция N-(пара-толуолсульфонил)-1,4-хинонмоноиминов с пара-толуолсульфиновой кислотой / В.М. Ничволода, К.С. Бурмистров, В.И. Марков // Журн. орган. химии, 1985. – Том 21. – Вып. 5. – С.1069–1071.
- 146 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-арилсульфонил-2,6-диметил-(2,6-диизопропил)-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфиновыми кислотами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, Д.А. Романьков, К.С. Бурмистров // IV Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2006. – С.57.
- 147 Ничволода, В.М. Нуклеофильное замещение в ряду N-арилсульфонил-1,4нафтохинонмоноиминов / В.М. Ничволода, К.С. Бурмистров, В.И. Марков // Журн. орган. химии, 1986. – Том 22. – Вып.3. – С.551–555.

- 148 Ничволода, В.М. Терминальное присоединение и нуклеофильное замещение в хинонмоноиминах : дис. ... канд. хим. наук : 01.00.03 – органическая химия : защищена 06.02.1987 / Ничволода Виктор Михайлович. – Днепропетровск, 1987. – 180 с.
- 149 Бурмистров, С.И. Реакция N-фенил-1,4-бензохинонимина с производными сульфиновой кислоты / С.И. Бурмистров, Н.В. Торопин, К.С. Бурмистров // Вопр. химии и хим. технологии, 1980. – Вып.61. – С.36–39.
- 150 Бухтоярова, А.Д. Синтез, реакционная способность и таутомерные превращения 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 – органическая химия / Бухтоярова Александра Дмитриевна. – Новосибирск, 2005. – 119 с.
- 151 Колесников, В.Т. Взаимодействие N-арентио-1,4-бензохинониминов с бензолсульфиновой кислотой / В.Т. Колесников, Л.В. Вид, Л.О. Кузьменко // Журн. орган. химии, 1982. – Том 18. – Вып.10. – С.2163–2166.
- 152 Авдеенко, А.П. Реакция 2,3,5,6-тетрахлор-N-арилсульфидил-1,4-бензохинониминов с арилсульфиновыми кислотами / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина, Л.В. Дементий // Журн. орган. химии, 2000. – Том 36. – Вып. 10. – С.1535–1538.
- 153 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-арилсульфенил- и N-арилсульфинил-1,4бензохинонмоноиминов с арилсульфиновыми кислотами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.А. Санталова // Вопр. химии и хим. технологии, 2008. – № 4. – С.13–17
- 154 Мурашевич, Б.В. Синтез и реакции аренальазинов хинонов: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 органическая химия : защищена 16.12.2011 / Мурашевич Богдан Валерьевич. Днепропетровск, 2011. 158 с.
- 155 Авдеенко, А.П. Реакция N-арилсульфонил-пара-хинониминов и полухиноидных соединений на их основе с арилсульфиновыми кислотами / А.П. Авдеенко, С.А. Жукова, Ю.В. Менафова, А.Л. Юсина // Журн. орган. химии, 2000. – Том.36. – Вып.6. – С.842–846.
- 156 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-(N-арилсульфонилбензимидоил)-1,4бензохинонмоноиминов с арилсульфиновыми кислотами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, Д.А. Романьков, К.С. Бурмистров // V Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2007. – С.38.
- 157 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-ацетил- и N-[арилсульфонабомино-(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.П. Леденева, А.А. Санталова // Вопр. химии и хим. технологии, 2012. – № 6. – С.22–30.

- 158 Коновалова, С.А. Взаимодействие N-ацетил- и N-[1-(арилсульфонилиомино)этил]-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, В.В. Пироженко, О.П. Леденева, А.А. Санталова // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып.9. – С.1300–1308.
- 159 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-арил(бензилиден, фенокси)ацетил-1,4бензохинонмоноиминов с 4-толилсульфинатом натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, В.М. Васильева // Вопр. химии и хим. технологии, 2012. – № 6. – С.9–17.
- 160 Коновалова, С.А. Взаимодействие N-арил(бензилиден, фенокси)ацетилзамещенных 1,4-бензохинонмоноиминов с 4-толилсульфинатом натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, В.М. Васильева, А.Л. Юсина // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып.10. – С.1440–1447.
- 161 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.Г. Сергеева, М.В. Коновалова // Вопр. химии и хим. технологии, 2010. – № 2. – С.9–17.
- 162 Боровая, М.В. Реакция N-фениламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов с 4-метилфенилсульфинатом и азидом натрия / М.В. Боровая, А.П. Авдеенко // Вісник Донецького національного університету. Сер.А: Природничі науки, 2011. № 2. С.107–110.
- 163 Коновалова, С.А. Взаимодействие N-арилкарбамоилзамещенных 1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, А.Г. Сергеева, Ю.В. Менафова // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып.9. – С.1309–1317.
- 164 Коновалова, С.А. Взаимодействие N-карбамоил-1,4-бензохинонмоноиминов с 4толилсульфинатом натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, М.В. Полищук, А.Л. Юсина // Вопр. химии и хим. технологи, 2014. – Том 4 (97). – С.13–18.
- 165 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-арилсульфонил-2(3)-арилсульфониламидо-1,4-бензохинониминов с арилсульфинатами натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, Д.А. Романьков // Вопр. химии и хим. технологии, 2009. – № 2. – С.9–13.
- 166 Авдеенко, А.П. Синтез и реакции 3-арилсульфониламидо-N-арилсульфонил-1,4-бензохинониминов / А.П. Авдеенко // Журн. орган. химии, 1998. – Том 34. – Вып.4. – С.549-558.
- 167 Бурмистров, К.С. Механизм взаимодействия хинондииминов с хлористым водородом / К.С. Бурмистров, А.Г. Юрченко // Журн. орган. химии, 1994. – Том 30. – Вып.5. – С.744–747.

- 168 Торопин, Н.В. Присоединение хлористого водорода к N-(пара-толил)-1,4бензохинонмоноимину / Н.В. Торопин, К.С. Бурмистров // Журн. орган. химии, 1983. – Том 19. – № 7. – С.1546.
- 169 Бурмистров, К.С. Присоединение хлористого водорода к N-арил-1,4бензохинонмоноиминам / К.С. Бурмистров, А.Г. Юрченко // Журн. орган. химии, 1985. – Том 21. – Вып.3. – С.575–578.
- 170 Коновалова, С.А. Взаимодействие N-арилзамещенных 1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, А.А. Санталова, В.В. Дьяконенко, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкин // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып.12. – С.1776–1781
- 171 Коновалова, С.А. Взаимодействие N,N'-дизамещенных 1,4-бензохинондииминов с арилсульфонатами натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, А.А. Санталова, Г.В. Паламарчук, В.В. Дьяконенко, О.В. Шишкин // Журн. орган. химии, 2015. – Том 51. – Вып.1. – С.48–56.
- 172 Adams, R. Quinone imides. X. Additin of amines to quinonedibenzenesulfonimide / R. Adams, K.A. Schowalter // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol.74. – № 10. – P.2597–2602.
- 173 Adams, R. Quinone imides. XXII. The reaction of primary aromatic amines with 2,3,5,6-tetrachloro-quinonedibenzensulfonimide / R. Adams, B.H. Braun // J. Am. Chem. Soc., 1952. Vol.74. № 23. P.5869–5871.
- Adams, R. Quinone imides. XXX. Addition of primary and secondary aromatic amines / R. Adams, B.H. Braun, S. Pomerantz // J. Am. Chem. Soc., 1953. Vol.75. № 19. P.4642–4644.
- Adams, R. Quinone imides. XLV. Structures of aromatic amine adducts of p-benzoquinonedibenzimide / R. Adams, L.M. Werbel // J. Org. Chem., 1957. Vol.22. № 11. P.1287–1291.
- 176 Цой, Е.В. Исследование в области химии гетероциклических хинониминов.
 3. Окислительная циклизация 2,5-диариламинозамещенных 1,4-бензохинон-4-фенилиминов – простой путь получения 2-ариламино-5-арилфеназинов-3 / Е.В. Цой, Г.Б. Афанасьева, О.М. Чупахин // Химия гетероцикл. соедин., 1984. – № 3. – С.330–333.
- 177 Grunanger, P. Chinonimine: Methoden der organischen chemie (Houben-Weil). /
 P. Grunanger // Stuttgart: Thime, 1979. Bd.7/3b. S.233–349.
- 178 Эктова, Л.В. Аминирование N-арил-1,4-нафтохинон-4-иминов / Л.В. Эктова, Р.П. Шишкин, Е.П. Фокин // Конференция «Химия и технология органических красителей и промежуточных продуктов». Тезисы докладов. Ленинград, 1985. – С.70.
- 179 Титов, Е.А. Взаимодействие N-аренсульфонилхинониминов с первичными аминами / Е.А. Титов, С.И. Бурмистров, Г.А. Подобуев // Журн. орган. химии, 1972. – Том 8. – Вып.4. – С.821–824.
- 180 Маркава, Э.Я. Акцепторы хинониминового ряда / Э.Я. Маркава, Д.В. Канепе, Э.Я. Локмане, Я.Ф. Фрейманис // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1978. № 4. С.470–473.
- 181 Бурмистров, К.С. Реакция N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с пара-толуидином / К.С. Бурмистров, А.К. Бурмистрова // Журн. орган. химии, 1998. – Том 34. – Вып.6. – С.907–910.
- 182 Бурмистров, К.С. Реакция пространственно-затрудненных пара-хинониминов с соединениями, содержащими аминный фрагмент / К.С. Бурмистров, В.Н. Торопин, С.И. Бурмистров // Укр. хим. журнал, 1981. Т.47. № 8. С.853–857.
- 183 Титов, Е.А. Взаимодействие N-аренсульфонилхинониминов с 1-нафтиламином / Е.А. Титов, Г.А. Подобуев // Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология, 1972. – Том 15. – № 7. – С.1030–1034.
- 184 Авдеенко, А.П. Реакция N-арилсульфонил-2,3,6-трихлор-1,4-бензохинонмоноиминов с аминами / А.П. Авдеенко, П.Г. Чередниченко, Ю.В. Менафова // Журн. орган. химии, 1994. – Том 30. – Вып.7. – С.1046–1049.
- 185 Авдеенко, А.П. Реакция N-арилсульфонил-2-аренсульфонамидо-1,4-бензохинониминов с ароматическими аминами / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, А.А. Толмачев, А.Е. Поляков // Журн. орган. химии, 1990. – Том 26. – Вып.8. – С.1751–1757.
- 186 Маркава, Э.Я. Хинонимины и хиноидные макроциклы. XVII. Взаимодействие 2-бензолсульфонамидо-N-бензолсульфонил-1,4-бензохи-нонимина с первичными ароматическими аминами / Э.Я. Маркава, Э.Э. Лиепиньш, Я.Ф. Фрейманис, Д.В. Густыня, Г.М. Лайвиныш // Журн. орган. химии, 1990. – Том 26. – Вып.9. – С.1987–1995.
- 187 Коновалова, С. Синтез похідних піразолу / С. Коновалова, А. Авдєєнко, О. Лисенко // Вісник Львівського ун-ту. Сер. хім., 2017. – Вип.58. – Ч.2. – С.286–291.
- 188 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-ароил(арилсульфонил)-1,4-хинонмоноиминов с 2,3-диметабондолом / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.Л. Юсина, А.Е. Поляков // Вопр. химии и хим. технологии, 2005. – № 3. – С.34–37.
- 189 Коновалова, С.А. Взаимодействие N-сульфонилпроизводных 1,4-бензохинонмоноимина с замещенными гидразинами / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, С.А. Гончарова, В.В. Дьяконенко, С.В. Шишкина // Журн. орган. химии, 2016. – Том 52. – Вып.5. – С.659–664.

- 190 Дубина, В.Л. Окислительно-восстановительные потенциалы систем N-аренсульфонилхинонимин – аренсульфонамидофенол / В.Л. Дубина, К.С. Бурмистров // Журн. орган. химии, 1977. – Том 13. – Вып.2. – С.378–380.
- 191 Бурмистров, К.С. Окислительно-восстановительные потенциалы N,N'-бисаренсульфонилхинондииминов / К.С. Бурмистров, С.И. Бурмистров // Вопросы хим. и хим. технологии. Изд. Харьковского гос. ун-та, 1981. – № 65. – С.42–44.
- 192 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-метил(трифторметил, арил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с арил(алкил, ароил)гидразинами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Михайличенко // Вопр. химии и хим. технологии, 2012. – № 1. – С.9–13.
- 193 Авдеенко, А.П. О реакции N-арилсульфонилхинониминов с ацилгидразинами / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, А.А. Толмачев // Журн. орган. химии, 1990. – Т.26. – Вып.6. – С.1309-1313.
- 194 Авдеенко, А.П. Реакция N-арилсульфонил-пара-нафтохинониминов с ацилгидразинами / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова // Журн. орган. химии, 1987. – Т.23. – Вып.5. – С.1060-1063.
- 195 Авдеенко, А.П. Реакция N-арилсульфонил-2,3-дихлор-1,4-нафтохинон-4-иминов с ароилгидразинами и масс-спектры продуктов их реакций / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова // Рукопись депонирована в УкрИНТЭИ 12.10.92. № 1554-Ук92.
- Süs, O. Methode zur darstellung von arylsulfimid-benzochinon-(1,4)-diaziden aus p-benzoquinon-disulfimiden / O. Süs, H. Steppan, J. Rochlitz // Justus liebigs Annalen der chemie, 1961. – Bd.639. – S.93–100.
- 197 Авдеенко, А.П. Взаимодействие 2-галоидпроизводных N-арилсульфонил-1,4-нафтохинон-4-иминов с тозилгидразином / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, А.А. Толмачев, В.В. Пироженко // Вопр. химии и хим. технологии. Изд. "Основа" при Харьковском ун-те, 1991. – № 96. – С.80–82.
- 198 Авдеенко, А.П. Реакция N-арилсульфонил-1,4-нафтохинон-4-иминов с тозилгидразином / А.П. Авдеенко Н.И. Евграфова // Журн. орган. химии, 1992. – Том 28. – Вып. 7. – С.1479–1485.
- 199 Марч, Д. Органическая химия. Том 1 / Д. Марч // М.: Мир, 1987. С.339.
- Adams, R. Quinone imides. XXIX. Aditionof hydrazoic acide and phenols to p-quinonedibensulfonimide and its derivatives / R. Adams, D.C. Blomstrom // J. Am. Chem. Soc., 1953. Vol.75. № 14. P.3405–3408.
- 201 Торопин, Н.В. Взаимодействие N-(4-толил)-1,4-бензохинонмоноиминов с азотистоводородной кислотой / Н.В. Торопин // Журн. орган. химии, 1991. – Том 27. – Вып.2. – С.376–380.

- 202 Бурмистров, К.С. Присоединение хлористого водорода к N-(4-толил)-1,4бензохинонмоноимину и его хлорзамещенных / К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин // Журн. орган. химии, 1985. – Том 21. – Вып.7. – С.1544–1550.
- 203 Авдеенко, А.П. Активированная стерически напряженная связь C=N в Nарилсульфонил-пара-хинонмоно- и -дииминах. III. Реакция с азотистоводородной кислотой / А.П. Авдеенко, Ю.В. Менафова, С.А. Жукова // Журн. орган. химии, 1998. – Том 34.– Вып.2. – С.237–247.
- 204 Авдеенко, А.П. Реакционная способность N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов. Взаимодействие с азотистоводородной кислотой / А.П. Авдеенко, Ю.В. Менафова // Журн. орган. химии, 2006. – Том 42. – Вып.3. – С.415–417.
- 205 Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.1 / гл. ред. Кнунянц И.Л. М.: Сов. энцикл., 1988. 623 с.
- 206 Авдеенко, А.П. Реакция 2(3)-арилсульфониламидо-N-арилсульфонил-1,4бензохинониминов с азотистоводородной кислотой / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, С.А. Жукова, Л.В. Дементий, И.Л. Марченко // Журн. орган. химии, 1998. – Том 34. – Вып.2. – С.248–253.
- 207 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоно-иминов с азидом натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.Г. Сергеева, М.В. Боровая // Вопр. химии и хим. технологи, 2010. № 6. С.9–12.
- 208 Коновалова, С.А. Взаимодействие N-арилкарбамоил-1,4-бензохинонмоноиминов с азидом натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, А.Г. Сергеева, И.Л. Марченко // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып. 3. – С.357–361.
- 209 Коновалова, С.А. Взаимодействие N-фенил(бензилиден, фенокси)ацетил-1,4бензохинониминов с азидом натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, В.М. Васильева, С.А. Гончарова // Журн. орган. химии, 2014. – Том 50. – Вып. 3. – С.362–365.
- 210 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-(арилсульфонил)арилсульфинимидоилхлоридов с пара-аминофенолами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.А. Санталова // Журн. орган. химии, 2007. – Том 43. – Вып.10. – С.1479–1481.
- 211 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с азотистоводородной кислотой / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.А. Санталова // Вопр. химии и хим. технологии, 2008. – № 4. – С.9–13.
- 212 Коновалова, С.А. Взаимодействие некоторых N-замещенных-1,4-бензохинонмоноиминов с азидом натрия / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, А.А. Санталова, Г.В. Паламарчук, С.В. Шишкина // Журн. орган. химии, 2016. –

Том 52. – Вып. 10. – С.1420–1424.

- Gies, H. Bildung Anilinschwarz-ähnlicher Körper aus Chinonanil-N-chlorimid / H.Gies // Angew. Chem., 1962. – Bd.74. – No. 24. – S.998.
- 214 Авдеенко, А.П. Попытка введения атомов фтора в хиноидное ядро Nарилсульфонилпроизводных 1,4-хинонмоно- и -дииминов / А.П. Авдеенко // Рукопись деп. в ГНТБ Украины 31.08.93. – № 1801-Ук93.
- 215 Торопин, Н.В. Реакция бромистого водорода с N-(пара-толил)- и N-(пара-толилсульфонил)-1,4-бензохинонмоноиминами / Н.В. Торопин, К.С. Бурмистров, С.И. Бурмистров, Н.Л. Зайченко // Журн. орган. химии, 1986. Том 22. Вып.5. С.999–1005.
- Adams, R. Quinone imides. II. p-Quinone diacyl and diaroylimides / R. Adams, J. Anderson // J. Am. Chem. Soc., 1950. Vol.72. № 11. P.5154–5157.
- Adams, R. Quinone imides. III. 1,4-Naphthoquinone disulfonimides / R. Adams,
 R.A. Wankel // J. Am. Chem. Soc., 1951. Vol.73. № 1. P.131–134.
- 218 Локмане, Э.Я. Хинонимины и хиноидные макроциклы. IV. Исследования электроноакцепторных свойств производных пара-хинондибензимидов и пара-хинондисульфонимидов / Э.Я. Локмане, Э.А. Саруль, И.П. Секацис, Я.Ф. Фрейманис, Э.Э. Лиепиньш // Журн. общей химии, 1980. – Том 50. – Вып.8. – С.1841–1847.
- 219 Adams, R. Quinone imides. XIII. Orientation of groups in adducts of hydrogen chloride with quinone diimides / R. Adams, E.F. Elslager, K.F. Neumann // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol.74. – № 10. – P.2608–2612.
- 220 Adams, R. Quinone imides. XXVI. Adducts of p-quinonebis(dimethylaminosulfonimides) and their hydrolysis products / R. Adams, P.R. Shafer // J. Am. Chem. Soc., 1953. – Vol.75. – № 3. – P.667–670.
- 221 Adams, R. Quinone imides. XIV. Addition of hydrogen chloride to pquinonedibenzimides and related compounds / R. Adams, D.C. Acker // J. Am. Chem. Soc., 1952. – Vol.74. – № 12. – P.3029–3032.
- 222 Adams, R. Quinone imides. XLIV. The orientation of groups in addition reactions to substituted p-quinonedibenzimides / R. Adams, H.J. Neumiller // J. Am. Chem. Soc., 1957. – Vol.79. – № 14. – P.3808–3812.
- 223 Adams, R. Quinone imides. XXXVI. Orientation of groups in adducts of quinone diimides with different N-substituens / R. Adams, R.S. Colgrove // J. Am. Chem. Soc., 1954. Vol.76. № 13. P.3584–3587.
- 224 Локмане, Э.Я. Хинонимины и хиноидные макроциклы. Х. Синтез и исследование асимметричных пара-бензохинондииминов / Э.Я. Локмане, Э.А.

Саруль, Я.Ф. Фрейманис // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1985. – № 2. – С.221–224.

- 225 Локмане, Э.Я. Хлорсодержащие 1,4-нафтохинондиимины / Э.Я. Локмане, К.Р. Матевосян, Я.Ф. Фрейманис, Б.А. Туровска, Я.П. Страдынь // Журн. орган. химии, 1993. – Том 29. – Вып.6. – С.1182–1186.
- Adams, R. Quinone imides. XV. Diphenoquinonediimides / R. Adams, R.H.
 Richard // J. Am. Chem. Soc., 1952. Vol.74. № 12. P.3033-3037.
- Adams, R. Quinone imides. XVI. Diphenoquinonediimides / R. Adams, R.H. Richard // J. Am. Chem. Soc., 1952. Vol.74. № 12. P.3038–3041.
- 228 Локмане, Э.Я. Хинонимины и хиноидные макроциклы. XV. Хлорсодержащие мостиковые бис(бензохинондиимины) / Э.Я. Локмане, Э.А. Саруль, Я.Ф. Фрейманис, Б.А. Медыня // Журн. орган. химии, 1987. – Том 23. – Вып.1. – С.205–210.
- 229 Авдеенко, А.П. Гидробромирование N-арилсульфонил-1,4-бензо(нафто)хинонмоно- и -дииминов / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко // Журн. орган. химии, 1992. – Том 28. – Вып.6. – С.1257–1263.
- 230 Авдеенко, А.П. Бромирование N,N'-бисарилсульфонил-1,4-бензохинондииминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко // Сборник научных статей. Краматорский индустриальный институт, 1993. – Вып.1. – С.81–91.
- 231 Авдеенко, А.П. Бромирование N,N'-бисарилсульфонил-1,4-бензохинондииминов и 1,4-фенилендиаминов / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып.2. – С.249–254.
- 232 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с хлористым водородом в диметилформамиде // Журн. орган. химии, 1993. – Т.29. – Вып. 6. – С.1167–1169.
- 233 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-арил(алкил)сульфонил-2-арил(алкил)сульфонамидо-1,4-бензохинон-4-иминов с хлористым водородом / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, А.И. Мищенко, Беламбри Нур Урида // Журн. орган. химии, 1987. – Том 23. – Вып. 1. – С.97–100.
- 234 Безверхий, Н.П. Окисление N,N'-бис(арилсульфонил)-1,2-фенилендиаминов / Н.П. Безверхий, В.Д. Зинухов, М.М. Кремлев // Журн. орган. химии, 1984. Том 20. Вып. 2. С.339–343.
- 235 Авдеенко, А.П. Гидрохлорирование и гидробромирование некоторых Nароил-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко, А.А. Санталова, А.В. Вакуленко // Вопр. химии и хим.

технологии, 2007. – № 1. – С.19–24.

- 236 Авдеенко, А.П. Хлорирование N-арилсульфонил-3-метил-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова // Вопр. химии и хим. технологии, 2001. – № 6. – С.31–35.
- 237 Коновалова, С.А. Синтез галогенсодержащих производных N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов / С.А. Коновалова, А.П. Авдеенко, Е.Н. Лысенко // Вісник ОНУ. Хімія, 2017. – Том 22. – Вып. 1 (61). – С.103–118.
- 238 Авдеенко, А.П. Гидрогалогенирование N-бензабоден(фенокси, 4-толил)-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, В.М. Васильева // Вісник ДонНУ. Сер. А: Природничі науки, 2013. – № 1. – С.119–123.
- 239 Белов, А.И. Хинонимины с конденсированным моноазиновым ядром. І. Синтез и гидрохлорирование N-(пара-толилсульфонил)-5,8-хинониминон-5имина / А.И. Белов, В.М. Ничволода // Журн. орган. химии, 2004. – Том 40. – Вып.1. – С.102–105.
- 240 Вакуленко, А.В. Синтез и реакции гетероциклических хинониминов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03: защищена 21.06.2001 / Вакуленко Анатолий Владимирович. – Днепропетровск, 2001. – 143 с.
- Бурмистров, К.С. Взаимодействие 4-толуолсульфината натрия с хинонмоноиминами ряда дибензо[С,Е][1,2]тиазин-5,5-диоксида / К.С. Бурмистров, А.В. Вакуленко, В.И. Старовойтова // Вопр. химии и хим. технологии, 2000.
 - № 3. - С.11-13.
- 242 Титов, Е.А. Синтез N-замещенных пара-хинониминов // Е.А. Титов, А.П. Авдеенко // Журн. орган. химии, 1972. Том 8. Вып. 3. С.616–620.
- 243 Маркава, Э.Я. Хиноны и хиноидные макроциклы. Ш. Протонування N-арил-1,4бензохинонмоноиминов / Э.Я. Маркава, Д.В. Канепе, Э.Э. Лиепиныш, Я.Ф. Фрейманис // Журн. орган. химии, 1980. – Том 16. – № 11. – С.2362–2368.
- 244 Юрченко, А.Г. Исследование реакций хинониминов с нуклеофильными агентами: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03. Защищена 1993 / Юрченко Александр Григорьевич. – Днепропетровск, 1993. – 127 с.
- 245 Бурмистров, К.С. Природа влияния заместителя при атоме азота на окислительно-восстановительные потенциалы пара-бензохинонмоноиминов / К.С. Бурмистров, С.И. Бурмистров // Журн. орган. химии, 1980. Том 16. № 7. С.1487–1494.
- 246 Глезер, В.Т. Электрохимическое восстановление N-арилхинониминов и их солей в ацетонитриле / В.Т. Глезер, Б.А. Медыня, Я.П. Страдынь, Э.Я. Маркава, Я.Ф. Фрейманис, Д.В. Канепе, В.П. Кадыш // Журн. общей химии,

1985. – Том 58. – Вып.3. – С.648–656.

- 247 Ёсида, К. Электроокисление в органической химии / К. Ёсида // М.: Мир, 1987. 336 с.
- 248 Походенко, В.Д. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов / В.Д. Походенко, А.А. Белодед, В.Г. Кошечко // Киев: Наукова думка. 1977. – 276 с.
- Adams, R. Chlorination of benzenesulfonyl derivatives of aromatic amines / R.
 Adams, B.H. Braun // J. Am. Chem. Soc., 1952. Vol.74. № 12. P.3171–3173.
- 250 Колесников, В.Т. Реакции нуклеофильного присоединения в ряду 1,4хиноидных систем : Автореферат дис. ... докт. хим. наук : Киев, 1986. – 44 с.
- 251 Кузьменко, Л.О. Синтез и свойства N-арилтио-1,4-бензохинониминов: Автореферат дис. ... канд. хим. наук: Львов, 1984. 22 с.
- 252 Колесников, В.Т. Взаимодействие N-(фенилтио)-1,4-бензохинонимина с хлором / В.Т. Колесников, Л.В. Вид, Л.О. Кузьменко // Вестник Львовского политехн. ин-та, 1982. Вып.163. С.86–88.
- 253 Колесников, В.Т. Взаимодействие N-арентио-1,4-бензохинониминов с хлором / В.Т. Колесников, Л.В. Вид, Г.Н. Доленко, Л.О. Кузьменко, В.В. Пироженко, И.Е. Болдескул // Журн. орган. химии, 1984. Том 20. Вып.3. С.613–620.
- 254 Титов, Е.А. Реакция N-аренсульфонилбензохинониминов с диалкилфосфитами / Е.А. Титов, А.П. Авдеенко // Журн. общей химии, 1971. – Том 41. – Вып.4. – С.797–799.
- 255 Титов, Е.А. О взаимодействии замещенных пара-хинониминов с ди(хлоралкил)фосфитами / Е.А. Титов, А.П. Авдеенко, А.Я. Мех // Журн. общей химии, 1972. – Том 42. – Вып.11. – С.2577–2578.
- 256 Авдеенко, А.П. О реакции N-арилсульфонил-пара-хинониминов с диалкилфосфитами и диалкилтриметилсилилфосфитами / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, А.А. Толмачев, В.В. Пироженко, Э.И. Гольдфарб // Журн. общей химии, 1992. – Том 62. – Вып.4. – С.815-821.
- 257 Авдеенко, А.П. Реакция N-арилсульфонил-пара-хинониминов и полухиноидных структур на их основе с бис(пара-диметиламинофенил)фосфинитом / А.П. Авдеенко // Журн. орган. химии, 1999. – Том 35. – Вып.8. – С.1209–1217.
- 258 Mustafa, A. Phosphororganische verbindungen. VII. Umsetrung von dialkylphosphiten und diphenyldithiophosphinsaure mit p-chinoniminen / A. Mustafa, M.M. Sidky, S.M.A.D. Zayed, M.F. Zayed // Liebigs. Ann. Chem., 1968. – Bd.716. S.198–203.
- 259 Титов, Е.А. Взаимодействие N,N'-бисарен(алкан)сульфонил-1,4-хинондииминов с диалкилфосфитами / Е.А. Титов, А.П. Авдеенко // Журн. общей

химии, 1973. – Том 43. – Вып.8. – С.1686–1691.

- 260 Авдеенко, А.П. О реакции N,N'-бис-арил(алкил)сульфонил-1,4-бензо(нафто)хинондииминов с диалкилфосфитами и диалкилтриметилсилилфосфитами / А.П. Авдеенко, А.А. Толмачев, В.В. Пироженко, Э.И. Гольдфарб // Журн. общей химии, 1990. – Том 60. – Вып.10. – С.2272–2279.
- 261 Титов, Е.А. Реакция N-аренсульфонилнафтохинониминов с диалкилфосфитами / Е.А. Титов, А.П. Авдеенко // Химия и хим. технология, 1971. – Том 14. – № 4. – С.565–567.
- 262 Sidky, M.M. Synthese substituierter α-aminocycloalken-phosphonsaurediester, neus 1,2-additionskeaktionen an einem chinon-monoimin / M.M. Sidky, M.F. Zayed, K. Praefcke, W. Wong-ng, S.C. Nyburg // Phosphorus and Sulfur, 1982. – Vol.13. – P.319–326.
- 263 Авдеенко, А.П. О реакции N-арилсульфонил-1,4-нафтохинониминов с диалкилфосфитами и триметилсилилдиакилфосфитами / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко, А.А. Толмачев, В.В. Пироженко, Э.И. Гольдфарб // Журн. общей химии, 1990. – Том 60. – Вып.7. – С.1498–1502.
- 264 Павличенко, М.Г. Реакция диалкилфосфористых кислот с пространственно затрудненными бензохинониминами / М.Г. Павличенко, Б.Е. Иванов, Б.И. Пантух // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985. – № 8. – С.1909–1911.
- 265 Sidky, M.M. Action of trialkylphosphites on p-quinone-imines / M.M. Sidky, M.F. Zayed // Bull. Chem. Soc. Japan, 1970. – Vol.43. – P.3312–3313.
- 266 Авдеенко, А.П. Реакция N-арен(алкан)сульфонил-пара-хинонмоно- и -дииминов с триалкилфосфитами / А.П. Авдеенко, Е.А. Титов // Журн. общей химии, 1974. – Том 44. – Вып.5. – С.1032–1038.
- 267 Sidky, M.M. Organophosphorus compounds. 15. The reaction of trivalent phosphorus with halo substituted p-quinoneimines / M.M. Sidky, M.F. Zayed // Tetrahedron, 1972. Vol.28. № 20. P.5157–5162.
- 268 Авдеенко, А.П. О механизме реакции N-замещенных пара-хинониминов с алкилфосфитами / А.П. Авдеенко, В.Г. Кошечко // Журн. общей химии, 1974. – Том 44. – Вып.7. – С.1459–1461.
- 269 Кутырев, А.А. Реакционная способность кремнийорганических производных фосфора в реакциях присоединения / А.А. Кутырев, Р.А. Черкасов // Успехи химии, 1984. – Том 53. – № 10. – С.1675–1708.
- 270 Авдеенко, А.П. Реакция N,N'-бис-арен(алкан)сульфонил-пара-хинондииминов с триметилсаболдиалкилфосфитами / А.П. Авдеенко, В.П. Рязанцев, А.И. Мищенко // Журн. общей химии, 1986. – Том 56. – Вып.11. – С.2491–2493.
- 271 Титов, Е.А. Реакция N-аренсульфонилхинониминов с фенолами / Е.А. Титов,

441

Г.А. Подобуев // Журн. орган. химии, 1970. – Том 6. – Вып.3. – С.544–549.

- 272 Титов, Е.А. N-Аренсульфонил-2-(2-оксинафтил-1)-1,4-нафтохинонимины / Е.А. Титов, С.И. Бурмистров, Г.А. Подобуев // Укр. хим. журнал, 1972. Том 38. № 1. С.73–76.
- 273 Baxter, J. Amination of N,N'-dibenzenesulfonyl-1,4-benzoquinone di-imines; photochemical formation of benzimidazolen / J. Baxter, D.W. Cameron // J. Chem. Soc., 1968. – № 14. – P.1747–1752.
- 274 Ничволода, В.М. Нуклеофильное замещение в N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминах / В.М. Ничволода // Вопр. химии и хим. технологии, 2001.
 – № 3. – С.29–32.
- 275 Ничволода, В.М. Нуклеофильное замещение N-арил-1,4-бензохинонмоноиминах / В.М. Ничволода, И.Ю. Якименко // Вопр. химии и хим. технологии, 2001. – № 1. – С.58–60.
- 276 Авдеенко, А.П. Хлорирование N-арилсульфонил-1,4-аминонафтолов и N-арилсульфонил-1,4-нафтохинон-4-иминов / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко, Е.А. Романенко, В.В. Пироженко // Журн. орган. химии, 1991. Том 27. Вып.8. С.1747–1757.
- Evans, M.G. Relation between the oxidation-reduction potentials of quinones and their chemical structure / M.G. Evans, J. De Heer // Quart. Rew., 1950. Vol.4. P.94–114.
- 278 Лэйрд, Т. Общая органическая химия. Хиноны. Том 2. / Т. Лэйрд // М.: Химия, 1982. – 830 с.
- Guilbault, G.G. Rapid sensitive kinetic method for detection and determination of phenolic compounds / G.G. Guilbault, D.N. Kramer, E. Hackley // Anal. Chem., 1966. Vol.38. № 13. P.1897–1899.
- Waters, W.A. Significance of the transaction state in aromatic substitution / W.A. Waters // J. Chem. Soc., 1948. P.727–731.
- Musso, H. Hydriergeschwindigkeit und redoxpotential bei chinonen / H. Musso,
 K. Figge, D.J. Becker // Chem. Ber., 1961. Bd.94. № 4. S.1107–1115.
- 282 Ikeda, N. Studies on 2, 3-Substituted 1, 4-Naphthoquinones. VII. Mode of Action of 2- and 2,3-Substituted 1,4-Naphthoquinones / N. Ikeda // J. Pharm. Soc. Japan, 1955. – Vol.75. – No.9. – P.1073–1077.
- Fieser, L.F. An indirect method of studying the oxidation-reduction potentials of unstable systems, including those from the phenols and amines / L.F. Fieser // J. Am. Chem. Soc., 1930. Vol. 52. № 12. P.5204–5241.
- 284 Fieser, L.F. Oxidation-reduction potentials of substituted quinoneanils and indoanilines / L.F. Fieser, H.T. Thompson // J. Am. Chem. Soc., 1939. Vol. 61.

– № 3. – P.376–383.

- 285 Титов, Е.А. О реакции эфиров N-замещенных бензохинониминоксимов с фенолами / Е.А. Титов, Н.К. Сухина, С.И. Бурмистров // Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология, 1971. – Том 14. – № 1. – С.93–95.
- 286 Титов, Е.А. Взаимодействие эфиров N-арилхинониминоксимов с 1-нафтолом / Е.А. Титов, Н.К. Сухина // Хим. технология, 1971. Вып.23. С.38–41
- 287 Титов, Е.А. Реакция эфиров N-алкил(арил)-хинониминоксимов с 1-нафтолом / Е.А. Титов, С.И. Бурмистров, Н.К. Сухина // Кинетика и катализ, 1971. Том 12. Вып.3. С.751–754.
- 288 Титов, Е.А. Кинетика и механизм индоанилиновой реакции эфиров Nарил(алкил)хинониминоксимов / Е.А. Титов, Н.К. Сухина // Кинетика и катализ, 1972. – Том 13. – Вып.4. – С.864–868.
- 289 Петрова, С.А. Электрохимические свойства N-ацилзамещенных хинондииминов и монохинониминов / С.А. Петрова, К.С. Бурмистров, М.В. Колодяжный, О.С. Ксенжек // Электрохимия, 1979. – Том 15. – Вып.11. – С.1666–1670.
- 290 Панкратов, А.И. Квантово-химическая оценка сродства к электрону в ряду хинонов / А.Н. Панкратов // Изв. ВУЗ. Химия и хим. технология, 2006. – Том 49.– Вып.4. – С.11–14.
- 291 Густыня, Д.В. Хинонимины и хиноидные макроциклы. XVIII. Сродство к электрону и реакционная способность хинонмоноиминов / Д.В. Густыня, Э.Я. Маркава, Я.Ф. Фрейманис, В.Т. Глезер, Я.П. Страдынь // Журн. общей химии, 1990. – Том 60. – Вып.2. – С.289–295.
- 292 Бурмистров, К.С. Взаимодействие N-(пара-толил)-1,4-бензо(нафто)хинонмоноиминов с хлористым водородом / К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин // XX Українська конференція з органічної їімії. Тези доповідей. Частина І. Одеса, 2004. – С.131.
- 293 Бурмістров, К.С. Регіоселективність реакції N-арилхінонмоноімінів з нуклеофільними агентами / К.С. Бурмістров, М.В. Торопін, О.Г. Юрченко // XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей, Львів, 2001. – С.53.
- Fleming, J. Frontier orbitals and organic chemical reaction / J. Fleming // N.-Y.:
 Willey-Inter., 1976. 237 p.
- 295 Дьюар, М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии / М. Дьюар // М.: Мир, 1972. – 590 с.
- 296 Протащук, С.И. Аминирование N-арилсульфонилхинониминов и хинонов Nхлорамидами и сульфимидами / Дис. ... канд. хим. наук, специальность 02.00.03 – Органическая химия. – Днепропетровск, 1991. – 184 с.

- 297 Швец, Е.А. Молекулярная и кристаллическая структура пара-бензохинон-N,N'-бис-метилсульфонилдиимина / Е.А. Швец, А.Ф. Мишнев, Я.Я. Блейделис // Журн. структ. химии, 1978. – Том 19. – № 3. – С.544–547.
- 298 Нестеров, В.Н. Молекулярная структура N,N'-бис(фенилсульфо)-р-фенилендиамина / В.Н. Нестеров, В.Е. Шкловер, Ю.Т. Стручков, В.А. Сергеев, В.И. Неделькин, С.А. Арнаутов // Изв. АН СССР. Сер.хим., 1986. № 7. С.1548–1552.
- 299 Fukui, K. Theory of orientation and stereoselection / K. Fukui // Berlin: Springer-Werlag, 1975. – 134 p.
- 300 Минкин, В.И. Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев // Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997. – 560с.
- 301 Fraterman, H.A. Isomerism of Benzoquinone Monoximes. XV. The crystal structure of 2,6-di-tert-butyl-4-(p-bromophenyl)imino-2,5-cyclohexadien-1-one / H.A. Fraterman, C. Romers // Rec. trav. chim. 1971. Vol. 90. No. 4. P. 364–372.
- 302 Пироженко, В.В. Молекулярная структура и термодинамические параметры топомеризации 2,6-диизопропил-N-пара-хлорфенилтио-1,4-бензохинонимина / В.В. Пироженко, А.Н. Чернега, И.Е. Болдескул // Укр. хим. ж., 1991. Том 57. № 8. С. 880–885.
- 303 Авдеенко, А.П. Синтез, рентгеноструктурный анализ и спектры ЯМР ¹³С N-[N-арилсульфониларил(метил)имидоил]-1,4-бензохинониминов – производных N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинониминов / А.П. Авдеенко, В.В. Пироженко, Л.М. Ягупольский, И.Л. Марченко // Журн. орган. химии, 2001. – Т.37. – Вып.7. – С.1043–1051.
- 304 Швец, А.Е. Молекулярная и кристаллическая структура 1:1 комплекса 2,6дихлор-N-тозил-1,4-бензохинонмоноиминами с пиреном / А.Е. Швец, Я.Я. Блейделис, Э.Я. Маркава, Я.Ф. Фрейманис, Д.В. Канепе // Журн. структ. химии, 1980. – Том 21. – №4. – С. 190–195.
- 305 Авдеенко, А.П. Активированная стерически гапряженная связь C=N в Nарилсульфонил-пара-хинонмоно- и дииминах. IV. Прогнозирование и некоторые реакции / А.П. Авдеенко, Ю.В. Менафова, А.Л. Юсина, Л.В. Дементий // Журн. орган. химии, 1999. – Т.35. – Вып.6. – С.902-912.
- 306 Авдеенко, А.П. Галогенирование 4-ароил(арилсульфонил)оксиимино-2,6(3,5)-диметил-2,5-циклогексадиен-1-онов / А.П. Авдеенко, С.А. Жукова, Н.М. Глиняная, С.А. Коновалова // Журн. орган. химии, 1999. – Том 35. – Вып.4. – С.586–596.
- 307 Авдеенко, А.П. Активированная стерически напряженная связь C=N в N-заме-

щенных пара-хинонмоно- и дииминах. Х. Реакция N-[N-арилсульфенил(метил)имидоил]-3,5-диметил-1,4-бензохинониминов со спиртами / А.П. Авдеенко, И.Л. Марченко // Журн. орган. химии, 2001. – Т.37. – Вып.11. – С.1661–1665.

- 308 Mariam, Y.H. A computational study on the relative reactivity of reductively activated 1,4-benzoquinone and its isoelectronic analogs / Y.H. Mariam, A. Sawyer // J. Comp.-Aid. Mol. Design., 1996. – Vol.10. – P.441–460.
- 309 Mariam, Y.H. Hybrid Hartee–Fock/density functional (HF/DF) calculations of adiabatic electron affinities (EAad's) of neutral hydroquinone radicals of 1,4benzoquinone (1) and 1,4-benzoquinone imine (2) / Y.H. Mariam, L. Chantranupong // J. Mol. Struct., 1998. – Vol.454. – P.237–258.
- 310 Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс // М.: Химия, 1991, 356.
- 311 Бурмистров, К.С. Окислительно-восстановительные потенциалы N-бензолсульфонил-1,4-бензо(нафто)хинондииминов / К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин, С.И. Бурмистров // Укр. хим. ж., 1983.– Т. 49. – №11. – С.1208–1211.
- 312 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 // Журн. орган. химии, 2006. – Т.42. – Вып.3. – С.364–378.
- 313 Пироженко, В.В. Исследование процессов топомеризации N-ароил-парабензохинонмоноиминов методом ЯМР / В.В. Пироженко, А.П. Авдеенко // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып.11. – С.1686–1691
- 314 Белов, В.В. Вырожденная Z,Е-изомеризация 4-арилсульфонабомино-2,6-дитрет-бутил-1,4-бензохинонов / В.В. Белов, С.В. Лобань, К.С. Бурмистров, А.В. Просяник // Журн. орган. химии, 1983. – Том 19. – Вып. 4. – С. 825– 827.
- 315 Авдеенко, А.П. N-[N-Арен(алкан)сульфонилбензимидоил]производные парахинониминов / А.П. Авдеенко, К.С. Бурмистров, В.Л. Дубина, В.И. Скрипец // Укр. хим. журнал, 1980. – Т.46. – № 10. – С.1081–1083.
- 316 Granovsky A.A., firefly version 7.1.G, www.http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html
- 317 Schmidt, M.W. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. №11. P.1347–1363.
- 318 Препаративная органическая химия. Под ред. Н.С. Вульфсона. М.: Химия, 1964. 402с.
- 319 Myers, T.G. Preferred Orientations in the Binding of 4'-Hydroxyacetanilide

(Acetaminophen) to Cytochrome P450 1A1 and 2B1 Isoforms As Determined be 13C and 15N-NMR Relaxation Ctudies/ T.G. Myers, K.E. Thummel, T.F. Kalhorn, S.D. Nelson// J. Med. Chem., 1994. – Vol.37. – No.6. – P.860–867.

- Satam, J.R. SO₄²⁻/SnO₂: Efficient, Chemoselective, and Reusable Catalyst for Acylation of Alcohols, Phenols, and Amines at Room Temperature / J.R. Satam, M.B. Gawande, S.S. Deshpande, R.V. Jayaram // Synth. Comm., 2007. Vol.37. N.17. P.3011–3020.
- 321 Filipovska, A. Synthesis and Characterization of a Triphenylphonium-conjugated Peroxidase Mimetic / A. Filipovska, G.F. Kelso, S.E. Brown, S.M. Beer, R.A.J. Smith, M.P. Murphy //J. Biol. Chem., 2005. – Vol. 280. – No. 25. – P.24113–24126.
- Itoh, N. 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, Y. Kikugawa // J. Org. Chem., 2002. Vol.67. No.21. P.7424–7428.
- Kumar, A. Synthesis, antimicrobial, and QSAR studies of substituted benzamides /
 A. Kumar, B. Narasimhan, D. Kumar // Bioorg. Med. Chem., 2007. Vol.15. –
 No.12. P.4113–4124.
- 324 Patent 2122789 Italy. Poly carbonates endowed with high-fluidity characteristics and process for preparing them / Petri A., Poggio S. 1989.
- Mehdipour-Ataei, S. Poly(sulfone ether amide amide)s as new generation of soluble, thermally stable polymers / Sh. Mehdipour-Ataei, Y. Sarrafi, M. Hatami, L. Acbarian // Europ. Polymer J., 2005. Vol.41. No.3. P.491–499.
- 326 Harvison, P.J. Comparative Toxicities and Analgesic Activities of Three Monomethylated Analogues of Acetaminophen / P.J. Harvison, A.J. Forte, S.D. Nelson // J. Med. Chem., 1986. – Vol.29. – P. 1737–1743.
- 327 Авдеенко, А.П. Хлорирование N-аренсульфонамидофенолов и N-арилсульфонил-1,4-бензохинониминов / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко, Е.А. Романенко, В.В. Пироженко, В.И. Шурпач // Журн.орган.химии, 1991. – Том 27. – Вып.11. – С.2350–2361.
- 328 Авдеенко, А.П. Бромирование 4-аренсульфонамидофенолов(1-нафтолов) и N-арилсульфонил-1,4-бензо(нафто)хинон-4-иминов / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко // Журн. орган. химии, 1992. – Том 28. – Вып.10. – С.2107–2113.
- 329 Авдеенко, А.П. Хлорирование N,N'-бисарилсульфонил-1,4-фенилендиаминов и N,N'-бисарилсульфонил-1,4-бензохинондииминов / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко, А.А. Толмачев, В.В. Пироженко, Е.А. Романенко // Журн. орган. химии, 1994. – Том 30. – Вып.1. – С.136–143.
- 330 Авдеенко, А.П. Галогенирование N,N'-бисарилсульфонил-1,4-нафтохинондииминов и N,N'-бисарилсульфонил-1,4-нафтилендиаминов / А.П. Авдеенко,

Н.В. Величко // Журн. орган. химии, 1994. – Том 30. – Вып.7. – С.1042–1045.

- 331 Авдеенко, А.П. Бромирование N-ацилпроизводных пара-аминофенолов-(нафтолов) и пара-фенилендиаминов. / А.П. Авдеенко, И.Л. Марченко, Н.В. Костыгова // Укр. хим. журнал, 2001. – Т.67. – № 5. – С.43–49.
- 332 Авдеенко, А.П. Хлорирование N-ацилпроизводных пара-аминофенолів-(нафтолов) и пара-фенилендиаминов / А.П. Авдеенко, И.Л. Марченко // Журн. орган. химии, 2001. – Том 37. – Вып.6. – С.869–876.
- 333 Авдеенко, А.П. Бромирование N-(N-арилсульфониларабомидоил)-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, И.Л. Марченко, Л.В. Дементий, Н.В. Костыгова // Укр. хим. журнал, 2001. – Том 67. – № 6. – C.111–116.
- 334 Авдеенко, А.П. Галогенирование монометилзамещенных в хиноидном ядре N-ароил-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Вопр. химии и хим. технологии, – 2006. – № 2. – С.29–40.
- 335 Авдеенко, А.П. Галогенирование 2,5-диалкилзамещенных в хиноидном ядре N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Вопр. химии и хим. технологии, 2006. – № 5. – С.60–72.
- 336 Авдеенко, А.П. Галогенирование 2,6- и 3,5-диметил-N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Вопр. химии и хим. технологии, 2006. – № 6. – С.36–48.
- 337 Авдеенко, А.П. Галогенирование N-ароил-2,3-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Вопр. химии и хим. технологии, 2006. – № 6. – С.48–54.
- 338 Авдеенко, А.П. Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. VII. Галогенирование N-ароил(арилсульфонил)-2,6-диизопропил-1,4-бензохинониминов и 4-ароил(арилсульфонил)оксиимино-2,6-диизопропил-2,5-циклогексадиен-1-онов / А.П. Авдеенко, В.В. Пироженко, О.В. Шишкин, С.В. Шишкина, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Журн. орган. химии, 2008. – Том 44. – Вып.4. – С.545–557.
- 339 Авдеенко, А.П. 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, О.В. Шишкин, Г.В. Паламарчук, Р.И. Зубатюк, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Журн. орган. химии, 2008. – Том 44. – Вып.6. – С.818–824.

- 340 Авдеенко, А.П. Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. Х. Галогенирование N-ароил-2,5(2,3)диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Журн. орган. химии, 2009. – Том 45. – Вып.12. – С.1804–1817.
- 341 Авдеенко, А.П. 4-Арил(алкил)аминокарбонилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-оны: синтез и галогенирование / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.Г. Сергеева // Вопр. химии и хим. технологии, 2009. – № 1. – С.7–20.
- 342 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 // Журн. орган. химии, 2010. – Том 46. – Вып. 11. – С.1624–1633
- 343 Авдеенко, А.П. 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. Леденева, А.А. Санталова, В.В. Пироженко, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкин // Журн. орган. химии, 2012. – Том 48. – Вып. 7. – С.933–942
- 344 Авдеенко, А.П. 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. Леденева, А.А. Санталова // Вопр. химии и хим. технологии, 2012. – № 4. – С.9–15
- 345 Авдеенко, А.П. Галогенирование 2,5-диалкил-N-[арилсульфонабомино-(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.П. Леденева, А.А. Санталова // Вопр. химии и хим. технологии, 2013. – № 1. – С.9–20.
- 346 Авдеенко, А.П. Хлорирование N-(N-арилсульфониларабомидоил)-1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм. / А.П. Авдеенко, И.Л. Марченко, С.А. Коновалова // Журн. орган. химии, 2002. – Том 38. – Вып.4. – С.571–578.
- 347 Авдеенко, А.П. Бромирование алкилзамещенных в хиноидном ядре 4-ароилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов / А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная, В.В. Пироженко // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып.10. – С.1523–1529.
- 348 Авдеенко, А.П. Хлорирование алкилзамещенных в хиноидном ядре 4-ароилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов / А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная,

В.В. Пироженко // Журн. орган. химии, 1996. – Том 32. – Вып.1. – С.96–100.

- 349 Пироженко, В.В. Спектроскопическое исследование электронного строения и конфигурационной устойчивости некоторых производных бензохинониминов: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.03. Киев. 1992. – 18 с.
- 350 Пироженко, В.В. Изучение процессов Z,Е-изомеризации N-арилсульфонил- и Nарилтио-1,4-бензохинониминов методом динамического ЯМР / В.В. Пироженко, Ю.П. Егоров // Укр. хим. журнал, 1992. – Том 58. – № 7. – С.567–575.
- 351 Baldwin, J.E. Stereoelectronic control in organic chemistry: addition reactions of some 1,4-benzoquinone 4-(O-methyloximes) / J.E. Baldwin, R.K. Norris // J. Org. Chem., 1981. – Vol.46. – №4. – P.697–703.
- 352 Авдеенко, А.П. Хлорирование и бромирование 4-арилсульфонилоксиимино-2,5циклогексадиен-1-онов и 1,4-ди(арилсульфонилоксиимино)-2,5-циклогексадиенов / А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып.11. – С.1679–1685.
- 353 Авдеенко, А.П. Хлорирование и бромирование О-ацилэфиров 1,4бензохинонмоно- и диоксима / А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная, В.В. Пироженко // Журн. орган. химии, 1993. – Том 29. – Вып.7. – С.1402–1411.
- 354 Atkinson, R.C. The kinetics and mechanisms of additions to olefinic substances. Part 16. Addition of halogens to 1,4-benzoquinone and to 1,4-naphthoquinone, and dehydrohalogenation of the resulting adducts / R.C. Atkinson, P.B.D. de la Mare, D.S. Larsen // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1983. – №3. – P.271–279.
- 355 Авдеенко, А.П. Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. III. Региоселективность галогенирования 4ароил(арилсульфонил)оксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.Я. Ильченко, Н.М. Глиняная // Журн. орган. химии, 2006. – Том 42. – Вып.1. – С.64–73.
- 356 Авдеенко, А.П. Галогенирование некоторых алкилзамещенных 4-ароил(арилсульфонил)оксимино-2,5-циклогексадиен-1-онов / А.П. Авдеенко, С.А. Жукова, С.А. Коновалова // Журн. орган. химии, 2001. – Том 37. – Вып.3. – С.408–413.
- 357 Авдеенко, А.П. Некоторые реакции новых полухиноидных структур на основе N-арилсульфонил-пара-хинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Жукова // Журн. орган. химии, 1998. – Том 34. – Вып. 10. – С. 1547–1554.
- 358 Юсина, А.Л. некоторых реакциях «полухиноидных» предельно хлорированных структур / А.Л. Юсина, А.П. Авдеенко // Всес. конф. по химии хинонов и хиноидных соединений. Тезисы докл. – Новосибирск. – 1991. – С.117.
- 359 Юсина, А.Л. Некоторые реакции полигалоидных «полухиноидных» структур / А.Л. Юсина, А.П. Авдеенко // XVI Українська конференція з органічної

449

хімії. Тези доповідей. Тернопіль. - 1992. - С.241.

- 360 Авдеенко, А.П. Некоторые реакции 4-арилсульфонилимино-2,3,5,5,6,6гексахлор-2-циклогексен-1-онов / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина // Депонирована в УкрИНТЭИ 14.12.92. № 1938-Ук92. Библиогр. указатель ВИНИТИ. 1993. № 3 (257) б/о 501.
- 361 Авдеенко, А.П. Некоторые реакции 4-арилсульфонилимино-2,2,3,3-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталинов / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина // Сб. Научных статей. Краматорск, КИИ, 1999. – Вып.1. – С.93–97.
- 362 Авдеенко, А.П. Некоторые реакции 1,4-бисарилсульфонилимино-2,3,5,5,6,6гексахлорциклогексенов-2 / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина // Сб. Научных статей. Краматорск, КИИ, 1999. – Вып.1. – С.98–107.
- 363 Авдеенко, А.П. Некоторые реакции 4-арилсульфонабомино-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-онов / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина // Журн. орган. химии, 1993. – Том 29. – Вып.7. – С.1394–1401.
- 364 Авдеенко, А.П. Некоторые реакции 1,4-бисарилсульфонилимино-2,3,5,5,6,6гексахлор-2-циклогексенов / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып.5. – С.753–757.
- 365 Авдеенко, А.П. Некоторые реакции 4-арилсульфонилимино-2,2,3,3-тетрахлоро-1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталинов / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып.12. – С.1852–1854.
- 366 Авдеенко, А.П. Реакции полухиноидных структур на основе N-арилсульфонил-1,4-бензохинониминов с N-содержащими гетероциклами / А.П. Авдеенко // Міжнародна конференція. Хімія азотовмісних гетероциклів. Тези доповідей. Харків, 2000. – С.172.
- 367 Авдеенко, А.П. Реакция 4-(арилсульфонилимино)полихлор-2-циклогексен-1онов и 1,4-ди(арилсульфонилимино)полихлор-2-циклогексенов с пиридином / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып.3. – С.458–461.
- 368 Авдеенко, А.П. Реакция 1,4-диарилсульфонилимино-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2циклогексенов с аренсульфиновыми кислотами / А.П. Авдеенко // Журн. орган. химии, 1995. – Том 31. – Вып.3. – С.474–475.
- 369 Авдеенко, А.П. Синтез полигалоидных полухиноидных структур на основе N-арилсульфонил-пара-хинонмоно- и дииминов, содержащих атомы водорода у sp³-гибридизованных атомов углерода / А.П. Авдеенко, С.А. Жукова // Журн. орган. химии, 1999. – Том 35. – Вып.3. – С.412–420.
- 370 Ничволода, В.М. Исследование строения продуктов реакции пара-толуолсульфиновой кислоты с N⁴-арил-2,6-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминами. /

В.М. Ничволода, К.С. Бурмистров, В.И. Марков, В.А. Романченко // Журн. орган. химии, 1986. – Том 22. – Вып.6. – С.1306–1314.

- 371 Авдеенко, А.П. Активированная стерически напряжённая связь C=N в Nарилсульфонил-пара-хинонмоно- и дииминах. III. Реакция с азотистоводородной кислотой / А.П. Авдеенко, Ю.В. Менафова, С.А. Жукова // Журн орган. химии, 1997. – Том 33. – Вып.2. – С.237 –247.
- 372 Авдеенко, А.П. Активированная стерически напряжённая связь C=N в Nарилсульфонил-пара-хинонмоно- и дииминах. II. Реакция 2,3-дихлоро-Nарилсульфонил-1,4-нафтохинонмоноиминов с тозил- и ароилгидразинами / А.П. Авдеенко, Ю.В. Менафова // Журн. орган. химии, 1996. – Том 32. – Вып.10. – С.1540–1544.
- 373 А.с. 1558901 СССР С 07 с 311/21. Способ получения N-арилсульфонил-2хлор-1,4-нафтохинониминов. / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, В.П. Рязанцев, Л.В. Лукьяненко, Е.В. Титов, Н.В. Величко (СССР). – 4156772/23-04; Заявлено 4.12.87; Опубл.23.04.90, Бюл. № 15. – 3с.
- 374 Авдеенко, А.П. Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. П. Хлорирование и бромирование 4-ароил-(арилсульфонил)оксиимино-2-метил-2,5-циклогексадиен-1-онов / А.П. Авдеенко, Н.М. Глиняная, С.А. Коновалова, С.А. Гончарова // Журн. орган. химии, 2002. – Том 38. – Вып.5. – С.729–736.
- 375 Kostyanovsky, R.G. Spontaneus resolution of new conglomerates in the series of 4-arenesulfonylimino-2-cyclohexene-1-ones / R.G. Kostyanovsky, A.P. Avdeenko, S.A. Konovalova, G.K. Kadorkina, A.V. Prosyanik // Mendeleev Communications, 2000. – № 1. – P.16–18.
- 376 Зефиров, Ю.В. Сокращенные межмолекулярные контакты и специфические взаимодействия в молекулярных кристаллах. / Ю.В. Зефиров // Кристаллография, 1997. – Т. 42. – № 5. – С.936–958.
- 377 Sheldrick, G.M. SHELXS-86. Program for the Solution of Crystal Structures, /
 G.M. Sheldrick // University of Gottingen. Gottingen.-Germany. 1986.
- Sheldrick, G.M. SHELXL-93. Program for the Refinement of Crystal Structures, /
 G.M. Sheldrick // University of Gottingen. Gottingen.-Germany. 1993.
- 379 Авдеенко, А.П. Прогнозирование активированной стерически напряженной связи C=N в N-замещенных пара-хинониминах с использованием прецизионных объемных атомно-молекулярных моделей / А.П. Авдеенко, Ю.В. Менафова // Сборник научных статей. ДГМА. Краматорск, 1996. – Вып.3. – С.399–415.
- 380 Correlation Analysis in Chemistry. Recent Advances / Plenum Press. New York and London, 1978, 546 p.

451

- 381 Справочник химика, Т. 3 М.: Гос. научно-техн. изд-во литературы, 1965. 1080 с.
- 382 Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд // М.: Мир, 1976. 542 с.
- 383 Микельсаар, Р.-Х.Н. Новые прецизионные атомно-молекулярные модели / Р.-Х.Н. Микельсаар, В.И. Брусков, В.И Полтев // Пушкино: Изд. Научного центра биолог. исслед. АН СССР, 1985. – 40 с.
- 384 Поветьева, З.П. Рентгеноструктурное исследование N-N'-ди-бета-нафтилпара-хинондиимина / З.П. Поветьева, Л.А. Четкина, В.В. Копылов // Журн. структ. химии, 1980. – Том 21. – № 2. – С.118–122.
- 385 Линдеман, С.В. Молекулярная структура N,N'-бис(фенилтио)-1,4-хинондиимина / С.В. Линдеман, Д.С. Юфит, В.Е. Шкловер, Ю.Т. Стручков, В.А. Сергеев, В.И. Неделькин, С.А. Арнаутов // Изв АН СССР. Сер. хим., 1985. – № 9. – С.2026–2028.
- 386 Sheldrick, G.M. Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. A, 1990. – Vol. 46A. – № 6. – P.467–473.
- 387 Sheldrick, G.M. A System of Computer Programs for X-ray Structure Deltermination. / G.M. Sheldrick // Germany: University of Gotingen. 1993. 193 c.
- 388 Авдеенко, А.П. Активированная стерически напряженная связь C=N в Nарилсульфонил-пара-хинонмоно- и -дииминах. І. Реакция со спиртами / А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина, Ю.В. Менафова, В.В. Пироженко // Журн. орган. химии, 1995. – Т.31. – Вып.10. – С.1530-1535.
- 389 Polo, C. One pot synthesis of 1,2,3-benzodithiazol-6-ones / C. Polo, V. Ramos, T. Torroba // Tetrahedron., 1998. Vol.54. No.54. P.223–232.
- Adams, R. Quinone Imides. XVIII. p-Quinonedipivalimides and their Reactions /
 R. Adams, Stewart J.M. // J.Am.Chem.Soc. 1952. Vol.74. №14. P.3660–3664.
- 391 Авдеенко, А.П. Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. VI. Закономерности хлорирования и бромирования алкилзамещенных в хиноидном ядре N-арилсульфонил-1,4бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Журн. орган. химии, 2006. – Т.42. – Вып.5. – С.702–707.
- 392 Ullmann, F. Uber 1,3-Dibrorn-2-aminoanthrachinon / F. Ullmann, W. Junghans // Justus Liebigs Ann. Chem., 1913. – B.399. – No.2-3. – S.330–345.
- 393 Fries K., Ochwat P. Neues uber Dichlor-2,8-naphthochinon-1,4 / K. Fries, P. Ochwat // Ber. 1913. B. 56. S.1291–1304.
- 394 Heller, G. Uber die Einwirkung von Brom auf Phenole / G. Heller //J. Prakt. Chem., 1931. – Vol. 129. – P.211–257.
- 395 Авдеенко, А.П. 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, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкин // Журн. орган. химии, 2009. – Том 45. – Вып.11. – С.1660–1670.

- 396 Авдеенко, А.П. Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. V. Хлорирование и бромирование диалкилзамещенных в хиноидном ядре N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова // Журн. орган. химии, 2006. – Том 42. – Вып. 5. – С. 689–701.
- 397 Авдеенко, А.П. Гидрогалогенирование N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко, О.П. Леденёва, А.В. Вакуленко // Журн. орган. химии, 2011. – Т.47. – Вып. 2. – С.223-237.
- 398 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.
- 399 Cheldrick, G.M. Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures / G.M. Cheldrick // Acta Crystallogr. A., 1990. – Vol. 46. – No 6. – P. 698–699.
- Cheldrick, G.M. SHELXL-93. Program for the Refinement of Crystal Structures / G.M. Cheldrick // Univ. of Gottingen. Gottingen, 1993.
- 401 North, A.C.T. A semi-empirical method of absorption correction / A.C.T. North, D.C. Phillips, F.S. Mathews // Acta crystallogr. A, 1968. Vol. 24. N 3. P. 351–359.
- 402 Carruthers, J.R. A weighting scheme for least-squares structure refinement / J.R. Carruthers, D.J. Watkin // Acta Crystallogr. A., 1979. Vol. 35. N 4. P. 698–699.
- 403 CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.29.9
- 404 Sheldrick, G. A short history of SHELX / G. Sheldrick // Acta Crystallographica, Section A., 2008. Vol.64A. N.1. P.112–122.
- 405 Авдеенко, А.П. Галогенирование 4-ароиламидофенолов, содержащих одну или несколько метоксильных групп в ароильном заместителе / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Лудченко // Вопр. химии и хим. технологии, 2007. – № 2. – С.21–37.
- 406 Romers, C. Studies on tautomerism VI. A preliminary cimmunication on the molecular structures of a-3-methyl-6-chloroquinone-4-oxime and 3-chloroquinone-oxime in the solid phase / C. Romers, C.B. Shoemaker, E. Fischmann // Rec. trav. chim., 1957. – Vol. 76. – № 5. – P. 490–494.
- 407 Hagen, K. Reinvestigation of the molecular structure of gaseous p-benzoquinone by electron diffraction / K. Hagen, K. Hedberg // J. Chem. Phys., 1973. Vo1. 59. № 1. P. 158–162.

- 408 Rieker, A. NMR-studien an Chinonanilen. Der Einfluss parastandiger substituenten im Phenilring auf die Thermische Isomerisierung / A. Rieker, H. Kessler // Tetrahedron, 1967. – Vo1.23. – N9. – P.3723–3732.
- Layer, R.W. Isomerization about the C=N double bond of quinonediimines / R.W.
 Layer, C.J. Carman // Tetrahedron. Lett., 1968. No. 11. P.1285–1286.
- 410 Пироженко, В.В. Синтез и спектры ЯМР ¹³С N-замещенных *пара*хинониминов. II. N-арилтио- и N-арилсульфонил-1,4-бензохинонимины с повышенным электроноакцепторным характером хиноидного ядра / В.В. Пироженко, А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина, С.А. Коновалова // Журн. орган. химии, 2002. – Том 38. – Вып.8. – С.1192–1199.
- 411 Пироженко, В.В. Синтез и спектры ЯМР ¹³С N-замещенных *пара*хинониминов. III. N-арилтио- и N-арилсульфонил-1,4-бензохинонимины с повышенным электронодонорным характером хиноидного ядра / В.В. Пироженко, А.П. Авдеенко, А.Л. Юсина, С.А. Коновалова // Журн. орган. химии, 2004. – Том 40. – Вып.8. – С.1169–1176.
- 412 Kessler, H. Nachweis intermolekularer Beweglichkeit in chinoiden Systemen durch NMR-Spektroskopie / H. Kessler // Angew. Chem., 1967. Bd.79. S.997.
- Kessler, H. Thermal isomerization about doudle bonds rotation and inversion / H.
 Kessler // Tetrahedron, 1974. Bd.30. No.13. S.1861–1870.
- Hall, G.E. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Kinetics of Isomerization of Para-Substituted Hexafluoroacetone N-Phenylimines / G.E. Hall, J.W. Middleton, J.D. Roberts // J. Am. Chem. Soc., 1971. Vol.93. No. 19. P.4778-4781.
- 415 Kerek, F. Mechanism of the Uncatalysed syn-anti-Isomerization of lmine Systems. Part IV. A Theoretical Study of the Influence of Substituents / F. Kerek, G. Ostrogovich, Z. Simon // J. Chem. Soc. B., 1971. – P.541–544.
- 416 Просяник, А.В. Термическая Z,Е-изомеризация иминов. VI. N-арилсульфонабомины ацетона и 2,6-ди-трет-бутил-1,4-бензохинона / А.В. Просяник, Н.Ю. Кольцов, В.А. Романченко, В.В. Белов, К.С. Бурмистров, С.В. Лобань // Журн. орган. химии, 1987. – Т.23. – Вып. 2. – С.375–382.
- 417 Пироженко, В.В. Изучение процессов Z,Е-изомеризации N-арилсульфонили N-арилтио-1,4-бензохинониминов методом динамического ЯМР / В.В. Пироженко, Ю.П. Егоров // Укр. хим. журнал, 1992. – Т.58. – №7. – Р.567–575.
- 418 Sandstrom, I. Dynamic NMR Spectroscopy / I. Sandstrom // Academic Press: New York, London, 1982.
- 419 Пироженко, В.В. Конформаційна стабільність N-арилтіо-1,4-бензохінонімінів / В.В. Пироженко, А.П. Авдєєнко, Г.Л. Юсіна // XIX Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Львів, 2001. – С.122.

- Brown, C. Z–E isomerisation of N-sulphenylimines / C. Brown, B.T. Grayson,
 R.F. Hudson // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1979. No.4. P.427–434.
- 421 Curtin, D.Y. Uncatalyzed syn-anti Isomerization of imines, oxime ethers and haloimines / D.Y. Curtin, E.J. Grubbs, C.G. McCarty // J. Am. Chem. Soc., 1966. Vol.88. No.12. P.2775–2780.
- 422 Kost, D. The validity of approximate equations for kc in dynamic nuclear magnetic resonance / D. Kost, E. Carlson, M. Rabah // J. Chem. Soc. D, Chem. Commun., 1971. – P.656–657.
- 423 Avdeenko, A.P. Synthesis and structure investigations of N-arysulfinyl-1,4-Benzoquinonemonoimines / A.P.Avdeenko, V.V. Pirozhenko, S.A. Konovalova, A.A. Santalova, A.V. Vakulenko // Arkivoc, 2005. – No. 8. – P.60–71.
- 424 Lambert, J.B. Pyramidal Nitrogen Inversion / J.B. Lambert // Topics in Stereochemistry, 1971. Vol.6. P.19–105.
- 425 Пироженко, В.В. Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С бензохинониминов / В.В. Пироженко, К.С. Бурмистров, В.В. Белов, В.Н. Ничволода // Укр. хим. журнал, 1992. Том 58. № 1. С.68–75.
- 426 Пироженко, В.В. Электронное строение и УФ-спектры N-арилтио-1,4бензохинониминов / В.В. Пироженко, И.Е. Болдескул, В.Т. Колесников, Л.В. Вид, Л.О. Кузьменко // Теоретическая и экспериментальная химия, 1984. – Том 21. – № 4. – С.407–417.
- 427 Anet, F.A.L. Nuclear Magnetic Resonance Spectra and Nitrogen Inversion in 1-Acylaziridines / F.A.L. Anet, J.M. Osyany // J. Am. Chem. Soc., 1967. – Vol.89.
 – № 2. – P.352–356.
- 428 Гюнтер, Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР / Х. Гюнтер // М.: Мир, 1984. – 478 с.
- 429 Krynitz, U. Untersuchungen uber d-Orbitaleffekte in Silizium-substituierten Stickstoff-Verbindungen / U. Krynitz // Munchen, 1969. 132 s.
- 430 Авдеенко, А.П. N-Арилсульфинил-1,4-бензохинонимины / А.П. Авдеенко,
 В.В. Пироженко, М.В. Становский, С.А. Коновалова, А.Л. Юсина // Журн.
 орган. химии, 2004. Том 40. Вып.9. С.1340–1343.
- 431 Зефиров, Ю.В. Ван-дер-ваальсовы радиусы и их применение в химии / Ю.В.
 Зефиров, П.М. Зоркий // Успехи химии, 1989. Том 58. Вып. 5. С. 713–746.
- 432 Авдеенко, А.П. Синтез и структура N-алкил(арил)аминокарбонил-1,4бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.Г. Сергеева,

Р.И. Зубатюк, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкин // Журн. орган. химии, 2008. – Том 44. – Вып.12. – С.1791–1798.

- 433 Авдеенко, А.П. Реакции арилтиолов с N-хлор-1,4-бензохинонмоноиминами / А.П. Авдеенко, Н.В. Величко, Е.А. Романенко, В.В. Пироженко, В.И. Шурпач // Вопр. химии и хим. технологии, 2008. №1. С.36.
- Frisch, M.J. Gaussian 03, revision C.01. / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. 434 Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A.Jr. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota., R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K, Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople //Gaussian Inc.: Wallingford, CT. 2004.
- 435 Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // Phys. Rev. A., 1988. Vol.38. No.6.– P.3098–3100.
- 436 Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // J. Chem. Phys., 1993. Vol.98. No.7. P. 5648–5652.
- 437 Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // Phys. Rev. B., 1988. – Vol.37. – N.2. – P.785.
- 438 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 // Can. J. Phys., 1980. – Vol.58. – P.1200–1211.
- Hohenberg, P. Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev., 1964. – Vol.136. – N.3B. – P.864–870.
- 440 Parr, R.G. Density Functional Theory of Atoms and Molecules / R.G. Parr, W. Yang // New York: Oxford University Press, 1989.
- Rassolov, V.A. 6-31G* basis set for atoms K through Zn / V.A. Rassolov, J.A. Pople,
 M.A. Ratner, T.L. Windus // J. Chem. Phys. 1998. Vol.109. N.4. P.1223–1229.

- 442 Rassolov, V.A. 6-31G* basis set for third-row atoms / V.A. Rassolov, M.A. Ratner, J.A. Pople, P.C. Redfern, L.A. Curtiss // J. Comp. Chem. 2001. Vol.22. N.9. P.976–984.
- 443 Авдеенко, А.П. Сравнение методов получения N-арилсульфинил-1,4бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.А. Санталова // Журн. орган. химии, 2008. – Т.44. – Вып.2. – С.240–245.
- 444 Watkin, D.J. Crystals / D.J. Watkin, C.K. Prout, J.R. Carruthers, P.W. Betteridge // Univ. of Oxford. Chemical Crystallography Laboratory. 1996. – Issue 10.
- Schleyer, P.v.R., Encyclopedia of Computational Chemistry. / P.v.R. Schleyer,
 P.R. Schreiner, N.L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. Kollman, H.F. Schaefer III
 // Chichester: J.Wiley & Sons Inc., 1998. 1792p.
- 446 Glendening, E.D. NBO 5.0. / E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold // Madison: Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, 2001.
- 447 Авдеенко, А.П. Реакция N-арилсульфонил-2,3-дихлор-1,4-нафтохинон-4иминов с ароилгидразинами и масс-спектры продуктов реакции / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова // Депон. рукопись. УкрИНТЭИ. 12.10.92. № 1554-Ук 92: Библ. указатель ВИНИТИ. 1993. № I (255), б/о 197.
- 448 Авдеенко, А.П. Хлорирование N-арилсульфонилпроизводных-пара-хинонмоно- и -дииминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко // Препринт. Киев. УМК ВО. 1993. – 76 с.
- Бурмистров, К.С. Исследование таутомерии бензоилгидразонов 1,4-бензохинонов / К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин, С.И. Бурмистров, Т.В. Гостеминская, В.И. Савич, С.С. Артемченко, Н.В. Баранова // Журн. орган. химии. 1993 – Том 29. – № 4. – С.735–742.
- 450 Бурмистров, К.С. Синтез, исследование таутомерии и реакционной способности ацилгидразонов 2,6-диизопропил-1,4-бензохинона / К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин // Сб. Новые методы синтеза и исследования органических соединений. Черкассы, 1989. С. 35–41. Деп. в НИИТЭХИМ 14.03.89 г., № 3046/79(35-41).
- 451 А.с. 1558901 СССР, М.Кл. С07С 311/21. Способ получения п-арилсульфонил-2-хлор-1,4-нафтохинониминов / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, В.П. Рязанцев, Л.В. Лукьяненко, Е.А. Титов, Н.В. Величко (СССР). – Заявл. 04.12.87; опубл. 23.04.90; Бюл. № 15.
- 452 Авдеенко, А.П. Синтез N-алкилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов и их реакции с нуклеофилами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.Н. Михайличенко // Тези доп. VII Рег. конф. молодих вчених та студентів з

актуальних питань хімії. – Дніпропетровськ. – 2010. – С.25.

- 453 Авдеенко, А.П. Реакции N-трифторметилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия и азидом натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, С.В. Шеляженко, О.Н. Михайличенко // Хімічні Каразінські Читання – 2010: Тези доп. II Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів. – Харків. – 2010. – С.131–132.
- 454 Михайличенко, О.Н. Некоторые реакции N-метилсульфонил-1,4бензохинонмоноиминов / О.Н. Михайличенко, А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова // Хімічні проблеми сьогодення: Тези доп. Третьої всеукр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених. – Донецьк. – 2009. – С.104.
- 455 Couladouros, E.A. Efficient Synthesis of Aminonaphthoquinones and Azidobenzohydroquinones: Mechanistic Considerations of the Reaction of Hydrazoic Acid with Quinones. An Overview / E.A. Couladouros, Z.F. Plyta, S.A. Haroutounian // J. Org. Chem., 1997. – Vol.62. – №1. – P.6–10.
- Moore, H.W. Rearrangement of Azidoquinones. III. Reaction of 1,4-Benzoquinone with Sodium Azide / H.W. Moore, H.R. Shelden, D.F. Shellhamer
 // J. Org. Chem., 1969. – Vol.34. – №6. – P.1999–2001.
- 457 Физер, Л.: Органическая химия. Углубленный курс. Том 2. / Л. Физер, М. Физер // М.: Химия, 1966. – 783 с.
- 458 Авдеенко, А.П. Кислотно-основной индикатор / А.П. Авдеенко, А.М. Сурмий, Е.И. Юрченко, М.М. Кремлев, Н.П. Безверхий // Вопр. химии и хим. технол., 1981. Вып. 64. С. 23–26.
- 459 Авдеенко, А.П. Галогенирование N-арилсульфонил-2,3-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова // Вопр. химии и хим. технологии, 2002. – № 4. – С.29–32.
- 460 Авдеенко, А.П. Гидрохлорирование и гидробромирование N-(N-арилсульфониларилимидоил)-1,4-бензохинониминов / А.П. Авдеенко, И.Л. Марченко, С.А. Коновалова // Журн. орган. химии, 2001. – Том 37. – Вып.1. – С. 82–92.
- 461 Авдеенко, А.П. Взаимодействие N-алкил(арил)аминокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов со спиртами / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, А.Г. Сергеева, Г.В. Паламарчук, О.В. Шишкин // Журн. орган. химии, 2009. – Том 45. – Вып.5. – С.692–698.
- 462 Справочник химика, Т. 2. Основные свойства органических и неорганических соединений – М.–Л.: Гос. научно-техн. изд-во хим. литературы, 1963. – 352с.
- Levy, D. The reaction of alkyl phosphites with ouinonedisulfonimides / D. Levy,
 M. Sprecher // Tetrahedron. Lett., 1971. № 22. P. 1909–1912.

- 464 Sidky, M.M. Organophosphorus compounds. XXIX. On the reaction of dialkyl phosphites with p-benzoquinonedibenzenesulphonimide / M.M. Sidky, M.R. Mahran, M.F. Zayed // Phosph. and Sulfur, 1981. – Vol. 9. – No.3. – P. 337–342.
- 465 Петрова, С.А. Определение реакционной константы в уравнении Гаммета для процесса восстановления соединений ряда 1,4-бензохинона мотодом тонкослойной вольтамперометрии / С.А. Петрова, М.В. Колодяжный, О.С. Ксенжек // Вопр. химии и хим. технологии. Изд. Харьковского ун-та "Основа". 1989. – Вып.89. – С.3–7.
- 466 Ксенжек, О.С. Электрохимические свойства обратимых биологических редокс-систем / О.С. Ксенжек, С.А. Петрова // М.: Наука. 1986. 152 с.
- 467 Авдеенко, А.П. Масс-спектры 4-арилсульфонил-1,4-бензохинониминов / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, И.Г. Крайникова // Сб. Вопр. химии и хим. технологии. Изд-во «Основа» при Харьковском ун-те. 1990. Вып.93. С.28–32.
- 468 Авдеенко, А.П. Масс-спектры 4-арилсуль-фонил-1,4-нафтохинон-4-иминов / А.П. Авдеенко, Н.И. Евграфова, И.Г. Крайникова // Сб. Вопр. химии и хим. технологии. Изд-во «Основа» при Харьковском ун-те. 1990. – Вып.93. – С.33–35.
- 469 Вульфсон, Н.С. Масс-спектрометрия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая // М.: Химия. 1986. С.211–213.
- 470 Авдеенко, А.П. Масс-спектрометрические исследования N,N'-бисарил-(алкил)сульфонил-1,4-фенилендиаминов / А.П. Авдеенко, А.А. Кузнецов // Сб. Вопр. химии и хим. технологии. Изд-во «Основа» при Харьковском унте. 1989. – Вып.89. – С.65–70.
- 471 Авдеенко, А.П. Масс-спектры N-арил(арилсульфонил)-1,4-аминофенолов-(нафтолов) / А.П. Авдеенко // Сб. Вопр. химии и хим. технологии. Изд-во «Основа» при Харьковском ун-те. 1988. – Вып.87. – С.82–90.
- 472 Frisch, M.J. Gaussian 09, Revision B.01. / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R.

Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox // Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

- 473 Dunning, T.H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations.
 I. The atoms boron through neon and hydrogen / T.H. Dunning, Jr. // J. Chem. Phys., 1989. – Vol.90 – No.2. – P.1007–1023.
- Watkin, D.J. CRYSTALS. Issue 10 / D.J.Watkin, C.K.Pront, J.R.Carruthers, P.W.
 Betteridge // Chemical Crystallography Laboratory : Univ. of Oxford, 1996. 293 p.

додатки

ДОДАТОК А

Температури плавлення, виходи, розчинники для кристалізації та елементний аналіз

Таблиця А.1

Виходи, температури плавлення та дані елементного аналізу сполук 2.15б,в,д,ж, 2.16б,в,д,ж, 2.17б,в,д,ж, 2.18б,в,д,ж, 2.19б,в,д,ж, 2.20б,в,д,ж, 2.21б,в,д,ж, 2.22б,в,д,ж, 2.38а,б, 2.39а,б, 2.40а,б, 2.41а,б, 2.43а,б, 2.44а,б, 2.45а,б, 2.46а,б, 2.47б,в,ж, 2.48б,в,ж, 2.49б,в,ж, 2.50б,в,ж, 2.51б,в, 2.52б,в, 2.53а,б, 2.54а,б, 2.55а,б, 2.58а,б^а

Сполити	Duvin 0/		Знайдено,	Фору ина	Обчислено,
Сполуки	БИХІД, 70	т.пл., С	% Br i Cl	Формула	% Br i Cl
2.156	90	215	8.93, 9.04	$C_{20}H_{17}CIN_2O_3S$	8.84
2.15в	88	220	8.99, 9.11	C ₁₉ H ₁₅ ClN ₂ O ₃ S	9.16
2.15д	64	195	24.42, 24.88	C ₁₉ H ₁₄ BrClN ₂ O ₃ S	24.77
2.15ж	71	228	15.73, 15.94	$C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3S$	16.29
2.165	51	135	8.61, 8.65	C ₂₀ H ₁₅ ClN ₂ O ₃ S	8.89
2.16в	69	183	9.06, 9.13	$C_{19}H_{13}CIN_2O_3S$	9.21
2.16д	77	127	24.17, 24.31	C ₁₉ H ₁₂ BrClN ₂ O ₃ S	24.87
2.16ж	50	147	15.79, 15.98	$C_{20}H_{14}Cl_2N_2O_3S$	16.36
2.176	80	205	15.84, 16.03	$C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3S$	16.29
2.17в	91	182	16.07, 16.52	$C_{19}H_{14}Cl_2N_2O_3S$	16.83
2.17д	90	210	30.07, 30.29	C ₁₉ H ₁₃ BrCl ₂ N ₂ O ₃ S	30.15
2.17ж	56	268	22.15, 22.44	$C_{20}H_{15}Cl_3N_2O_3S$	22.64
2.186	83	160	16.05, 16.31	$C_{20}H_{14}Cl_2N_2O_3S$	16.36
2.18в	75	181	16.74, 16.77	$C_{19}H_{12}Cl_2N_2O_3S$	16.91
2.18д	91	187	29.63, 29.85	C ₁₉ H ₁₁ BrCl ₂ N ₂ O ₃ S	30.27
2.18ж	56	185	22.13, 22.37	C ₂₀ H ₁₃ Cl ₃ N ₂ O ₃ S	22.74
2.196	63	210	22.31, 22.44	$C_{20}H_{15}Cl_3N_2O_3S$	22.64
2.19в	95	235	22.94, 23.16	$C_{19}H_{13}Cl_3N_2O_3S$	23.34
2.19д	83	220	34.01, 34.44	C ₁₉ H ₁₂ BrCl ₃ N ₂ O ₃ S	34.84
2.19ж	75	235	27.86, 27.97	$\mathrm{C_{20}H_{14}Cl_4N_2O_3S}$	28.13
2.206	89	212	22.18, 22.38	$C_{20}H_{13}Cl_3N_2O_3S$	22.74
2.20в	90	210	22.90, 23.19	$C_{19}H_{11}Cl_3N_2O_3S$	23.44
2.20д	63	187	34.22, 34.76	C ₁₉ H ₁₀ BrCl ₃ N ₂ O ₃ S	34.97
2.20ж	60	220	27.77, 27.96	$C_{20}H_{12}Cl_4N_2O_3S$	28.24
2.216	85	275	27.55, 27.93	$\mathrm{C_{20}H_{14}Cl_4N_2O_3S}$	28.13
2.21в	66	284	28.08, 28.45	$C_{19}H_{12}Cl_4N_2O_3S$	28.93
2.21д	84	290	38.19, 38.72	C ₁₉ H ₁₁ BrCl ₄ N ₂ O ₃ S	38.96
2.21ж	67	295	32.64, 32.87	C ₂₀ H ₁₃ Cl ₅ N ₂ O ₃ S	32.91
2.226	51	203	27.88, 27.93	$C_{20}H_{12}Cl_4N_2O_3S$	28.24
2.22в	55	235	28.74, 28.83	$C_{19}H_{10}Cl_4N_2O_3S$	29.05
2.22д	40	215	24.91, 24.97	$C_{19}H_9BrCl_4N_2O_3S$	25.01
2.22ж	53	210	32.44. 32.63	$C_{20}H_{11}Cl_5N_2O_3S$	33.03
2.38a	57	291	8.34, 8.47	$C_{21}H_{19}CIN_2O_3S$	8.54
2.386	86	280	22.98, 23.25	C ₂₁ H ₁₈ BrClN ₂ O ₃ S	23.36

2.39a	77	164	8.36, 8.51	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₂ O ₃ S	8.59
2.396	74	170	23.00, 23.17	C ₂₁ H ₁₆ BrClN ₂ O ₃ S	23.46
2.40a	69	303	15.61, 15.72	$C_{21}H_{16}Cl_2N_2O_3S$	15.85
2.406	80	315	28.13, 28.21	C ₂₁ H ₁₇ BrCl ₂ N ₂ O ₃ S	28.55
2.41a	63	191	15.66, 15.73	$C_{21}H_{14}Cl_2N_2O_3S$	15.92
2.416	40	227	28.37, 28.46	C ₂₁ H ₁₅ BrCl ₂ N ₂ O ₃ S	28.66
2.43a	68	302	8.35, 8.42	C ₂₁ H ₁₉ ClN ₂ O ₃ S	8.54
2.436	57	210	22.95, 23.16	C ₂₁ H ₁₈ BrClN ₂ O ₃ S	23.36
2.44a	50	173	8.36, 8.47	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₂ O ₃ S	8.59
2.446	86	195	23.01, 23.32	C ₂₁ H ₁₆ BrClN ₂ O ₃ S	23.46
2.45a	92	276	15.45, 15.62	$C_{21}H_{16}Cl_2N_2O_3S$	15.85
2.456	51	300	28.04, 28.37	C ₂₁ H ₁₇ BrCl ₂ N ₂ O ₃ S	28.55
2.46a	52	212	15.46, 15.58	$C_{21}H_{14}Cl_2N_2O_3S$	15.92
2.466	50	190	28.19, 28.31	C ₂₁ H ₁₅ BrCl ₂ N ₂ O ₃ S	28.66
2.476	65	198	17.68, 17.89	C ₂₀ H ₁₇ BrN ₂ O ₃ S	17.94
2.47в	91	225	18.43, 18.59	C ₁₉ H ₁₅ BrN ₂ O ₃ S	18.53
2.47ж	78	225	31.42, 31.74	C ₂₀ H ₁₆ BrClN ₂ O ₃ S	31.43
2.486	63	140	18.01, 18.22	C ₂₀ H ₁₅ BrN ₂ O ₃ S	18.02
2.48в	94	180	17.73, 17.95	C ₂₀ H ₁₃ BrN ₂ O ₃ S	18.11
2.48ж	57	162	31.22, 31.27	C ₂₀ H ₁₄ BrClN ₂ O ₃ S	31.57
2.496	64	205	30.11, 30.28	$C_{20}H_{16}Br_2N_2O_3S$	30.48
2.49в	71	175	30.95, 31.24	$C_{19}H_{14}Br_2N_2O_3S$	31.32
2.49ж	80	240	34.42, 34.58	C ₂₀ H ₁₅ Br ₂ ClN ₂ O ₃ S	34.95
2.506	58	185	30.17, 30.31	$\frac{C_{20}H_{14}Br_2N_2O_3S}{C_{20}H_{14}Br_2N_2O_3S} = 30.0$	
2.50в	55	190	31.07, 31.28	$C_{19}H_{12}Br_2N_2O_3S$	31.45
2.50ж	60	192	34.67, 34.83	C ₂₀ H ₁₃ Br ₂ ClN ₂ O ₃ S	35.08
2.516	43	183	39.03, 39.17	$C_{20}H_{15}Br_3N_2O_3S$	39.74
2.51в	67	215	40.52, 40.81	$C_{19}H_{13}Br_3N_2O_3S$	40.69
2.526	48	210	39.64, 39.82	$C_{20}H_{13}Br_3N_2O_3S$	39.88
2.53в	75	215	40.59, 40.69	$C_{19}H_{11}Br_3N_2O_3S$	40.83
2.53a	96	270	17.05, 17.22	$C_{21}H_{19}BrN_2O_3S$	17.39
2.536	97	280	29.36, 29.43	$C_{21}H_{18}Br_2N_2O_3S$	29.69
2.54a	77	173	17.23, 17.32	$C_{21}H_{17}BrN_2O_3S$	17.47
2.546	91	208	29.70, 29.82	$C_{21}H_{16}Br_2N_2O_3S$	29.80
2.55a	83	268	29.31, 29.45	$C_{21}H_{18}Br_2N_2O_3S$	29.69
2.556	86	312	38.82, 38.97	$C_{21}H_{17}Br_3N_2O_3S$	38.84
2.56a	82	205	29.18, 29.44	$C_{21}H_{16}Br_2N_2O_3S$	29.80
2.566	59	230	38.91, 40.16	$C_{21}H_{15}Br_3N_2O_3S$	38.97

Примітка: ^а Всі продукти перекристалізовували з етанової кислоти.

Температури плавлення і дані елементного аналізу сполук 3.4a, 3.10б, 3.13a-в – 3.27a-в

Сполуки	Т.пл., ^о С (розчинник для кристалізації)	Знайдено, % НІр	Формула	Обчислено, % НІр
3.4a	135–136(CH ₃ CO ₂ H)	22.10. 22.52	C12H7Cl2NO3S	22.43
3.106	118–120(CH ₃ CO ₂ H)	27.98, 28.34	C13H10Cl3NO3S	29.01
3.13a	162–163(CH ₃ CO ₂ H)	21.15, 21.40	$C_{13}H_{11}Cl_2NO_3S$	21.34
3.13в	138–139(CH ₃ CO ₂ H)	18.45, 18.64	C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₅ S	18.8
3.14a	152–153(CH ₃ CO ₂ H)	37.86, 37.94	C ₁₃ H ₁₁ Br ₂ NO ₃ S	37.95
3.14в	120–121(CH ₃ CO ₂ H)	34.01, 34.20	C ₁₃ H ₁₀ Br ₂ N ₂ O ₅ S	34.29
3.15a	183–184(CH ₃ CO ₂ H)	11.95, 12.15	C ₁₃ H ₁₂ ClNO ₃ S	11.91
3.17a	136–137(CH ₃ CO ₂ H)	11.85, 11.98	C ₁₃ H ₁₂ ClNO ₃ S	11.91
3.176	161–162(CH ₃ CO ₂ H)	11.25, 11.34	C ₁₄ H ₁₄ ClNO ₃ S	11.37
3.17в	178–179(CH ₃ CO ₂ H)	10.28, 1036	C ₁₃ H ₁₁ ClN ₂ O ₅ S	10.34
3.18 a	180–181(CH ₃ CO ₂ H)	23.20, 23.30	C ₁₃ H ₁₂ BrNO ₃ S	23.35
3.19 a	197–198(CH ₃ CO ₂ H)	21.30, 21.40	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₃ S	21.34
3.196	182–183(CH ₃ CO ₂ H)	20.42, 20.53	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₂ NO ₃ S	20.48
3.19в	202-203(CH ₃ CO ₂ H)	18.78, 18.83	C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₅ S	18.8
3.20a	201-202(CH ₃ CO ₂ H)	37.80, 37.85	C ₁₃ H ₁₁ Br ₂ NO ₃ S	37.95
3.206	153–154(CH ₃ CO ₂ H)	36.69, 36.78	C ₁₄ H ₁₃ Br ₂ NO ₃ S	36.73
3.20в	174–175(CH ₃ CO ₂ H)	34.25, 34.29	$C_{13}H_{10}Br_2N_2O_5S$	34.29
3.21a	166–167(CH ₃ CO ₂ H)	38.05, 38.20	C ₁₃ H ₉ Br ₂ NO ₃ S	38.13
3.216	146–147(CH ₃ CO ₂ H)	36.75, 36.86	C ₁₄ H ₁₁ Br ₂ NO ₃ S	36.9
3.21в	160–161(CH ₃ CO ₂ H)	34.49, 34.54	$C_{13}H_8Br_2N_2O_5S$	34.43
3.22a	124–126(CH ₃ CO ₂ H)	35.30, 35.40	C ₁₃ H ₉ Cl ₄ NO ₃ S	35.36
3.226	142–143(CH ₃ CO ₂ H)	34.05, 34.15	$C_{14}H_{11}Cl_4NO_3S$	34.16
3.23a	144–145(CH ₃ CO ₂ H)	55.15, 55.23	C ₁₃ H ₉ Br ₄ NO ₃ S	55.21
3.236	150–151(CH ₃ CO ₂ H)	53.86, 53.96	C ₁₄ H ₁₁ Br ₄ NO ₃ S	53.9
3.246	189–190(CH ₃ CO ₂ H)	28.13, 28.19	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO ₃ S	28.09
3.25a	141-142(CH ₃ CO ₂ H)	11.94, 12.05	C ₁₃ H ₁₀ ClNO ₃ S	11.99
3.256	130–132(CH ₃ CO ₂ H)	11.37, 11.45	C ₁₄ H ₁₂ ClNO ₃ S	11.44
3.25в	212–213(CH ₃ CO ₂ H)	10.45, 10.50	$C_{13}H_9ClN_2O_5S$	10.4
3.26 a	148–149(CH ₃ CO ₂ H)	23.40, 23.49	C ₁₃ H ₁₀ BrNO ₃ S	23.49
3.266	137–139(CH ₃ CO ₂ H)	22.54, 22.63	C ₁₄ H ₁₂ BrNO ₃ S	22.56
3.26в	216-217(CH ₃ CO ₂ H)	20.70, 20.79	C ₁₃ H ₉ BrN ₂ O ₅ S	20.74
3.27a	138–139(CH ₃ CO ₂ H)	21.38, 21.45	C ₁₃ H ₉ Cl ₂ NO ₃ S	21.47
3.276	127-129(CH ₃ CO ₂ H)	20.54, 20.60	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₃ S	20.6
3.27в	142–143(CH ₃ CO ₂ H)	18.85, 18.95	$\overline{C_{13}H_8Cl_2N_2O_5S}$	18.9

Таблиця А.3

Характеристики продуктів хлорування і бромування сполук 3.30–3.36, 3.39–3.42, 3.45

r		5.50 5.50, 5	57 5.42, 5.45	
Сполуки	Т.пл., ⁰С	Знайдено, % Hlg	Формула	Обчислено, % Hlg
3.30 a	186–187	20.88, 21.12	$C_{13}H_{11}Cl_2NO_3S$	21.34
3.306	157–158	20.02, 20.24	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₂ NO ₃ S	20.48
3.30в	210-212	18.50, 18.65	$C_{13}H_{10}Cl_2N_2O_5S$	18.80
3.31 a	178–179	22.53, 22.98	$C_{13}H_9Cl_2NO_3S$	21.47
3.316	149–150	21.32, 22.06	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_3S$	20.6
3.31в	179–180	18.95, 19.10	$C_{13}H_8Cl_2N_2O_5S$	18.90
3.32a	131–132	34.21, 33.89	C ₁₃ H ₉ Cl ₄ NO ₃ S	35.36
3.326	125-126	35.86, 35.97	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₄ NO ₃ S	34.16
3.32в	122–123	31.85, 31.90	$C_{13}H_8Cl_4N_2O_5S$	31.79
3.33 a	146–147	20.15, 20.86	C ₁₃ H ₉ Cl ₂ NO ₃ S	21.47
3.336	158–159	21.48, 21.87	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_3S$	20.6
3.34 a	148–149	30.05, 30.87	$C_{13}H_{10}Cl_3NO_3S$	29.01
3.346	136–137	29.01, 28.65	$C_{14}H_{12}Cl_3NO_3S$	27.94
3.35a	132–133	11.08, 11.17	C ₁₃ H ₁₀ ClNO ₃ S	11.99
3.356	120-121	11.69, 11.78	C ₁₄ H ₁₂ ClNO ₃ S	11.44
3.36 a	90–92	27.56, 28.05	$C_{13}H_{10}Cl_3NO_3S$	29.01
3.39 a	210-211	37.35, 37.45	$C_{13}H_{11}Br_2NO_3S$	37.95
3.396	160–161	36.78, 36.84	$C_{14}H_{13}Br_2NO_3S$	36.73
3.39в	184–185	34.42, 34.56	$\mathrm{C_{13}H_{10}Br_2N_2O_5S}$	34.29
3.40 a	204–205	38.01, 38.12	$C_{13}H_9Br_2NO_3S$	38.13
3.406	189–190	36.59, 36.67	$C_{14}H_{11}Br_2NO_3S$	36.90
3.40в	173–174	34.26, 34.38	$C_{13}H_8Br_2N_2O_5S$	34.43
3.41 a	142–143	55.36, 55.48	C ₁₃ H ₉ Br ₄ NO ₃ S	55.21
3.416	148–149	53.69, 53.73	C ₁₄ H ₁₁ Br ₄ NO ₃ S	53.90
3.41в	160–161	51.31, 51.42	$C_{13}H_8Br_4N_2O_5S$	51.23
3.42в	131-132	34.35, 34.42	$C_{13}H_{10}Br_2N_2O_5S$	34.29
3.45a	143–144	23.48, 23.58	C ₁₃ H ₁₀ BrNO ₃ S	23.49

Температури плавлення і дані елементного аналізу продуктів х.	лорування і
бромування хінонімінів 3.46а–в – 3.48а–в та амінофенолів 3.57а -	<u>-в - 3.59а-в</u>

Сполуки	Т _{пл} .,°С	Знайдено, 9	% Cl та/або Br	Формула	Обчислено, % Cl та/або Br
3.49a	114–115	19.26	19.58	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₂ NO ₃ S	20.48
3.496	108–109	20.68	20.26	C ₁₅ H ₁₅ Cl ₂ NO ₃ S	19.68
3.49в	136–137	17.68	17.78	$\mathrm{C}_{14}\mathrm{H}_{12}\mathrm{Cl}_{2}\mathrm{N}_{2}\mathrm{O}_{5}\mathrm{S}$	18.12
3.50a	142–143	37.15	37.35	C ₁₄ H ₁₃ Br ₂ NO ₃ S	36.73
3.506	123–124	34.78	34.99	C ₁₅ H ₁₅ Br ₂ NO ₃ S	35.58
3.50.в	129–130	34.26	34.58	C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ N ₂ O ₅ S	33.28
3.51a	120-121	18.02	18.56	C ₁₆ H ₁₇ Cl ₂ NO ₃ S	18.94
3.52a	98–100	17.86	18.02	C ₁₆ H ₁₇ Cl ₂ NO ₃ S	18.94
3.526	105-106	17.56	17.89	C ₁₇ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃ S	18.26
3.52в	130–131	17.21	17.56	$\mathrm{C_{16}H_{16}Cl_2N_2O_5S}$	16.91
3.53a	80-82	34.98	35.15	$\mathrm{C_{16}H_{17}Br_2NO_3S}$	34.5
3.536	127-128	32.56	32.98	$C_{17}H_{19}Br_2NO_3S$	33.49
3.53в	131–132	31.98	32.23	$\mathrm{C_{16}H_{16}Br_2N_2O_5S}$	31.45
3.54a	123–124	19.58	19.7	$\mathrm{C_{16}H_{17}Cl_2NO_3S}$	18.94
3.546	106–107	18.98	19.18	$\mathrm{C_{17}H_{19}Cl_2NO_3S}$	18.26
3.55a	136–137	33.45	33.78	C ₁₆ H ₁₇ Br ₂ NO ₃ S	34.5
3.60 a	204-205	11.45	11.69	C ₁₄ H ₁₄ ClNO ₃ S	11.37
3.606	170–171	10.68	10.84	C ₁₅ H ₁₆ ClNO ₃ S	10.88
3.60в	197–198	9.72	9.96	$\mathrm{C}_{14}\mathrm{H}_{13}\mathrm{ClN}_{2}\mathrm{O}_{5}\mathrm{S}$	9.94
3.61 a	206-207	23.97	24.1	C ₁₄ H ₁₄ BrNO ₃ S	22.43
3.616	162–163	21.35	21.56	C ₁₅ H ₁₆ BrNO ₃ S	21.58
3.61в	172–173	20.18	20.09	$\mathrm{C_{14}H_{13}BrN_2O_5S}$	19.91
3.62 a	177–178	9.68	9.89	C ₁₆ H ₁₈ ClNO ₃ S	10.43
3.626	175–176	10.68	10.88	C ₁₇ H ₂₀ ClNO ₃ S	10.02
3.62в	166–167	8.46	8.69	$\mathrm{C_{16}H_{17}ClN_2O_5S}$	9.21
3.63a	156–157	21.68	21.87	C ₁₆ H ₁₈ BrNO ₃ S	20.79
3.636	165–166	19.36	19.54	C ₁₇ H ₂₀ BrNO ₃ S	20.06
3.64 a	196–197	9.63	9.82	C ₁₆ H ₁₈ ClNO ₃ S	10.43
3.646	174–175	10.73	10.95	C ₁₇ H ₂₀ ClNO ₃ S	10.02
3.65a	198–199	21.63	21.87	C ₁₆ H ₁₈ BrNO ₃ S	20.79
3.656	178–179	21.61	21.78	C ₁₇ H ₂₀ BrNO ₃ S	20.06
3.65в	145–146	17.58	17.69	$C_{16}H_{17}BrN_2O_5S$	18.61
3.66a	120-121	11.98	12.46	C ₁₄ H ₁₂ ClNO ₃ S	11.44
3.666	120-121	11.28	11.46	C ₁₅ H ₁₄ ClNO ₃ S	10.95
3.66в	130–131	9.58	10.02	$\mathrm{C_{14}H_{11}ClN_2O_5S}$	9.99
3.67a	156–157	23.13	23.34	C ₁₄ H ₁₂ BrNO ₃ S	22.56
3.676	133–134	20.67	20.89	C ₁₅ H ₁₄ BrNO ₃ S	21.7
3.67в	155–156	20.78	20.92	C ₁₄ H ₁₁ BrN ₂ O ₅ S	20.01
3.68 a	120–121	10.96	11.03	C ₁₆ H ₁₆ ClNO ₃ S	10.49

3.686	151–152	10.68	10.79	C ₁₇ H ₁₈ ClNO ₃ S	10.08
3.69 a	132–133	21.35	21.47	C ₁₆ H ₁₆ BrNO ₃ S	20.9
3.696	146–147	21.02	21.15	C ₁₇ H ₁₈ BrNO ₃ S	20.16
3.69в	106–108	17.68	17.83	C ₁₆ H ₁₅ BrN ₂ O ₅ S	18.7
3.70 a	105–106	11.01	11.12	C ₁₆ H ₁₆ ClNO ₃ S	10.49
3.706	138–139	10.64	10.75	C ₁₇ H ₁₈ ClNO ₃ S	10.08
3.71 a	114–115	21.34	21.48	C ₁₆ H ₁₆ BrNO ₃ S	20.9
3.716	123–124	19.75	19.86	C ₁₇ H ₁₈ BrNO ₃ S	20.16
3.71в	124–125	18.03	18.45	C ₁₆ H ₁₅ BrN ₂ O ₅ S	18.7
3.72a	126–127	28.26	28.43	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₃ NO ₃ S	27.94
3.726	162–163	27.32	27.41	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₃ NO ₃ S	26.95
3.72в	128–129	25.28	25.38	$C_{14}H_{11}Cl_3N_2O_5S$	24.99
3.73 a	155–156	45.98	46.12	C ₁₄ H ₁₂ Br ₃ NO ₃ S	46.63
3.736	152–153	44.89	45.03	C ₁₅ H ₁₄ Br ₃ NO ₃ S	45.39
3.73в	142–143	43.12	43.26	$C_{14}H_{11}Br_3N_2O_5S$	42.88
3.74a	144–145	25.68	25.73	C ₁₆ H ₁₆ Cl ₃ NO ₃ S	26.02
3.746	137–138	25.62	25.73	C ₁₇ H ₁₈ Cl ₃ NO ₃ S	25.16
3.75в	110–111	40.56	40.82	C ₁₆ H ₁₅ Br ₃ N ₂ O ₅ S	40.83
3.76 a	98–100	26.25	26.31	C ₁₆ H ₁₆ Cl ₃ NO ₃ S	26.02
3.766	134–135	25.23	25.36	C ₁₇ H ₁₈ Cl ₃ NO ₃ S	25.16
3. 77a	116–117	45.02	45.2	C ₁₆ H ₁₆ Br ₃ NO ₃ S	44.22
3.776	127–128	42.49	42.61	C ₁₇ H ₁₈ Br ₃ NO ₃ S	43.1

Таблиця А.5

Температури плавлення і дані елементного аналізу продуктів хлорування і бромування сполук **3 80–3 82, 3 85–3 88, 3 90–3 93, 3 95, 3 96**

(оромування сполук 3.80–3.82, 3.83–3.88, 3.90–3.93, 3.93, 3.90								
Сполуки	Т.пл.,⁰С	Знай, % Cl а	дено, або Br	Формула	Обчислено, % Cl або Br				
3.80 a	121–122	20.21	20.39	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₂ NO ₃ S	20.48				
3.806	148–149	19.25	19.02	C ₁₅ H ₁₅ Cl ₂ NO ₃ S	19.68				
3.81 a	152–153	37.20	37.31	C ₁₄ H ₁₃ Br ₂ NO ₃ S	36.73				
3.816	140–141	35.21	35.36	C ₁₅ H ₁₅ Br ₂ NO ₃ S	35.58				
3.82 a	260–262	37.01	37.10	$C_{14}H_{13}Br_2NO_3S$	36.73				
3.85 a	162–163	11.52	11.69	C ₁₄ H ₁₂ ClNO ₃ S	11.44				
3.856	115–117	11.25	11.34	C ₁₅ H ₁₄ ClNO ₃ S	10.95				
3.8 6a	165–166	22.68	22.79	C ₁₄ H ₁₂ BrNO ₃ S	22.56				
3.865	146–147	20.86	20.98	C ₁₅ H ₁₄ BrNO ₃ S	21.7				
3.8 7a	152–153	28.25	28.36	$C_{14}H_{12}Cl_3NO_3S$	27.94				
3.876	115–116	27.15	27.23	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₃ NO ₃ S	26.95				
3.88 a	150–151	46.92	47.01	C ₁₄ H ₁₂ Br ₃ NO ₃ S	46.63				
3.90a	252–153	20.59	20.68	$C_{14}H_{13}Cl_2NO_3S$	20.48				
3.91 a	162–163	20.69	20.75	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_3S$	20.6				
3.916	177–178	19.89	20.01	$C_{15}H_{13}Cl_2NO_3S$	19.79				
3.92a	144–145	36.45	36.58	$C_{14}H_{11}Br_2NO_3S$	36.9				
3.926	200–201	35.88	35.94	$C_{15}H_{13}Br_2NO_3S$	35.74				
3.93a	111–113	34.26	34.31	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₄ NO ₃ S	34.16				
3.936	157–158	33.15	33.26	C ₁₅ H ₁₃ Cl ₄ NO ₃ S	33.04				
3.95a	205-206	11.98	12.03	C ₁₄ H ₁₄ ClNO ₃ S	11.37				
3.956	154–155	10.59	10.76	C ₁₅ H ₁₆ ClNO ₃ S	10.88				
3.96a	210–211	22.20	22.35	C ₁₄ H ₁₄ BrNO ₃ S	22.43				
3.966	154–155	21.69	21.78	C ₁₅ H ₁₆ BrNO ₃ S	21.58				

Таблиця А.6

Температури плавлення і дані елементного аналізу сполук **3.98а,б, 3.99а,б, 3.100а, 3.103а,б, 3.105а, 3.106а**

Сполити		Знайдено, % Cl або Br		Формина	Обчислено,
Сполуки	Сполуки Т.пл., С			Формула	% Cl або Br
3.98 a	156–157	20.40	20.55	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₂ NO ₃ S	20.48
3.986	107-108	19.28	19.36	C ₁₅ H ₁₅ Cl ₂ NO ₃ S	19.68
3.99a	138–139	36.83	36.94	C ₁₄ H ₁₃ Br ₂ NO ₃ S	36.73
3.996	127–128	34.98	35.05	C ₁₅ H ₁₅ Br ₂ NO ₃ S	35.58
3.100a	200-201	22.55	22.64	C ₁₄ H ₁₄ BrNO ₃ S	22.43
3.103 a	117–118	28.10	28.15	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₃ NO ₃ S	27.94
3.1036	132–133	27.02	27.10	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₃ NO ₃ S	26.95
3.105 a	127–128	22.68	22.74	C ₁₄ H ₁₂ BrNO ₃ S	22.56
3.106a	123–124	46.85	46.91	C ₁₄ H ₁₂ Br ₃ NO ₃ S	46.63

Таблиця А.7

Сполуки	Т.пл., °С	Знайдено, % Cl та/або Br	Формула	Обчислено, % Cl та/або Br
4.66a	176–178	32.20, 32.64	$C_{14}H_8Cl_3NO_2$	32.37
4.48a	144–146	23.06, 23.31	$C_{15}H_{11}Cl_2NO_2$	23.01
4.48б	169–172	21.71, 21.99	$C_{15}H_{13}Cl_2NO_2$	22.01
4.48в	179–180	30.77, 31.11	$C_{15}H_{10}Cl_3NO_2$	31.04
4.48г	187–190	19.99, 20.25	$C_{15}H_{10}Cl_2N_2O_4$	20.08
4.49a	144–146	19.18, 19.35	$C_{19}H_{19}Cl_2NO_2$	19.46
4.49Γ	176–178	17.08, 17.29	$C_{19}H_{18}Cl_2N_2O_4$	17.32
4.50a	136–138	22.71, 22.99	$C_{15}H_{11}Cl_2NO_2$	23.01
4.50б	162–164	21.78, 22.19	$C_{15}H_{13}Cl_2NO_2$	22.01
4.51a	118–120	21.05, 21.34	$C_{17}H_{15}Cl_2NO_2$	21.09
4.516	108–110	20.01, 20.19	$C_{18}H_{17}Cl_2NO_2$	20.24
4.52a	128–130	20.79, 21.15	$C_{17}H_{15}Cl_2NO_2$	21.09
4.526	122–124	20.08, 20.49	$C_{18}H_{17}Cl_2NO_2$	20.24

Температури плавлення і дані елементного анализу хінонімінів 4.66a, 4.48a–г, 4.49a,г, 4.50a,б, 4.51a,б, 4.52a,б

Таблиця А.8

Температури плавлення і дані елементного аналізу продуктів реакції N-арилсульфоніл-п-хінонімінів і полігалоїдних напівхіноїдних структур на їх основі з арилсульфіновими кислотами **5.40а–в, 5.41а,б,г,д, 5.43а–г**

Сполуки	Т. пл.,	Знайде	ено, %	Формула	Обчисле	ено, %
Сполуки	°C	Cl	S	Φορινιγπα	Cl	S
5.40 a	283	26.86, 26.89	12.09, 12.11	$C_{18}H_{11}Cl_4NO_5S_2$	26.91	12.14
5.406	255	26.16, 26.19	18.80, 18.84	$C_{19}H_{13}Cl_4NO_5S_2$	26.21	18.83
5.40в	277	25.50, 25.51	11.50, 11.53	$C_{20}H_{15}Cl_4NO_5S_2$	25.55	11.53
5.41 a	246	16.75, 16.78	15.15, 15.18	$C_{24}H_{16}Cl_3NO_7S_3$	16.81	15.18
5.41б	283	16.07, 16.08	14.51, 15.53	$C_{26}H_{20}Cl_3NO_7S_3$	16.10	14.53
5.41г	213	21.15, 21.19	14.31, 14.35	$C_{24}H_{15}Cl_4NO_7S_3$	21.26	14.39
5.41д	280	20.35, 20.38	13.75, 13.77	$C_{26}H_{19}Cl_4NO_7S_3$	20.40	13.81
5.43a	250	5.75, 5.76	15.60, 15.64	$C_{28}H_{20}ClNO_7S_3$	5.77	15.65
5.436	280	5.49, 5.52	14.92, 14.94	$C_{30}H_{24}ClNO_7S_3$	5.33	14.96
5.43в	260	5.59, 5.64	15.26, 15.29	$C_{29}\overline{H_{22}}ClNO_7S_3$	5.65	15.30
5.43г	310	5.38, 5.40	14.57, 14.63	$C_{31}H_{26}CINO_7S_3$	5.41	14.64
Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу продуктів реакції полігалоїдних напівхіноїдних сполук на основі N-арилсульфоніл-п-хінонімінів з азидною кислотою

Сполу-	Ви- хіл	Т. пл.,	Знайде	ено, %	Формуца	Обчисл	ено, %
КИ	мд, %	°C	Ν	Cl	Формула	Ν	Cl
5.536	69	135(розкл.)	13.08, 13.11	33.20, 33.24	$C_{12}H_4Cl_4N_4O_3S$	13.14	33.24
5.54г	56	140 (розкл.)	14.97, 14.99		$C_{16}H_9ClN_4SO_3$	15.03	
5.55a	58	174 (розкл.)	22.40, 22.44		$C_{20}H_{18}N_8S_2O_4$	22.49	
5.556	53	177 (розкл.)	20.75, 20.77		$C_{18}H_{12}Cl_2N_8S_2O_4$	20.78	
5.56a	65	136 (розкл.)	22.79, 22.80		$C_{20}H_{16}N_8S_2O_4$	22.81	
5.566	41	130 (розкл.)	20.78, 20.83		$C_{18}H_{10}Cl_2N_8S_2O_4$	20.86	
5.58a	65	170 (розкл.)	15.29, 15.32		$C_{20}H_{19}N_5S_2O_4$	15.32	
5.586	72	180 (розкл.)	14.00, 14.04		$C_{18}H_{13}Cl_2N_5S_2O_4$	14.06	
5.59a	48	125 (розкл.)	15.30, 15.32		$C_{20}H_{17}N_5S_2O_4$	15.38	
5.596	54	135 (розкл.)	14.07, 14.09		$C_{18}H_{11}Cl_2N_5S_2O_4$	14.11	
5.60a	46	156 (розкл.)	12.01, 12.08	38.31, 38.49	$C_{12}H_5Cl_5N_4O_3S$	12.12	38.35
5.606	38	136 (розкл.)	11.26, 11.29	42.71, 42.73	$C_{12}H_4Cl_6N_4O_3S$	11.27	42.80

5.536, 5.542, 5.55a,6, 5.56a,6, 5.58a,6, 5.59a,6, 5.60a,e

Таблиця А.12

Температури плавлення і дані елементного аналізу сполук

6.28б-д, 6.29а-в, 6.30г, 6.31а-в,д

			/	
Сполуки	Т.пл., ^о С (розчинник для кристалізації)	Знайдено, % Br та Cl	Формула	Обчислено, % Br та Cl
6.286	182 (AcOH)	26.84, 27.13	$C_{13}H_{10}BrNO_2$	27.35
6.28в	203 (AcOH)	25.75, 25.86	$C_{14}H_{12}BrNO_2$	26.10
6.28д	185 (AcOH)	35.02, 35.17	C ₁₃ H ₉ BrClNO ₂	35.33
6.29a	165 (AcOH)	51.09, 51.82	$C_8H_7Br_2NO_2$	51.72
6.296	200 (AcOH)	42.68, 42.94	$C_{13}H_9Br_2NO_2$	43.07
6.29в	170 (AcOH)	41.08, 41.12	$C_{14}H_{11}Br_2NO_2$	41.50
6.31	180 (AcOH)	51.01, 51.47	$C_{14}H_{10}Br_3NO_2$	51.67
6.31a	137 (AcOH)	68.66, 68.79	$C_8H_3Br_4NO_2$	68.77
6.316	220 (AcOH)	59.82, 59.94	$C_{13}H_5Br_4NO_2$	60.67
6.31в	175 (AcOH)	58.63, 58.96	$C_{14}H_7Br_4NO_2$	59.10
6.31д	283 (AcOH)	62.88, 63.13	$C_{13}H_4Br_4ClNO_2$	63.27

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу сполук 6.51a, 6.52a-в – 6.56a-в, 6.57a, б^a

Сполуки	Т.пл., °С	Знайдено, % Br та Cl	Формула	Обчислено, % Br та Cl
6.51a	225	18.43, 18.59	$C_{19}H_{15}BrN_2O_3S$	18.53
6.52a	175	30.95, 31.24	$C_{19}H_{14}Br_2N_2O_3S$	31.32
6.526	205	30.11, 30.28	$C_{20}H_{16}Br_2N_2O_3S$	30.48
6.52в	240	34.42, 34.58	$C_{20}H_{15}Br_2ClN_2O_3S$	34.95
6.53a	190	31.07, 31.28	$C_{19}H_{12}Br_2N_2O_3S$	31.45
6.536	185	30.17, 30.31	$C_{20}H_{14}Br_2N_2O_3S$	30.60
6.53в	192	34.67, 34.83	$C_{20}H_{13}Br_2ClN_2O_3S$	35.08
6.54a	215	40.52, 40.81	$C_{19}H_{13}Br_3N_2O_3S$	40.69
6.546	183	39.03, 39.17	$C_{20}H_{15}Br_3N_2O_3S$	39.74
6.54в	248	43.13, 43.05	$C_{20}H_{14}Br_3ClN_2O_3S$	43.16
6.55a	215	40.59, 40.69	$C_{19}H_{11}Br_3N_2O_3S$	40.83
6.556	210	39.64, 39.82	$C_{20}H_{13}Br_3N_2O_3S$	39.88
6.55в	230	42.97, 43.21	$C_{20}H_{12}Br_3ClN_2O_3S$	43.29
6.56a	270	47.45, 47.91	$C_{19}H_{12}Br_4N_2O_3S$	47.82
6.566	275	46.57, 46.64	$C_{20}H_{14}Br_4N_2O_3S$	46.86
6.56в	290	49.17, 49.24	$C_{20}H_{13}Br_4ClN_2O_3S$	49.56
6.57a	215	47.83, 47.96	$C_{19}H_{10}Br_4N_2O_3S$	47.99
6.576	215	46.89, 47.02	$C_{20}H_{12}Br_4N_2O_3S$	47.00

Примітка: ^а Усі продукти перекристалізовано з етанової кислоти

			Знай	ідено, %		Обчислено, %			
Сполу- ки	Т.пл., °С	Ви- хід, %	Cl та/або Br	N	S	Формула	Cl та/або Br	Ν	S
6.64a	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
6.646	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
6.65a	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
6.656	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
6.665	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
6.67a	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
6.676	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
6.68a	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
6.68б	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
6.68в	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
6.696	117-118	68	27,64; 27,80	4,53; 4,69	5,16; 5,31	$C_{24}\overline{H_{22}}Br_2N_2O_3S$	27,63	4,84	5,54
6.69в	131-133	71	32,30; 32,51	4,72; 4,88	5,19; 5,39	$C_{23}H_{19}Br_2CIN_2O_3S$	32,61	4,68	5,36

Температури плавлення, виходи і дані елементного аналізу хінонімінів **6.67а,б, 6.68а–в, 6.69б,в**, амінофенолів **6.64а,б, 6.65а,б, 6.66б**

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу N-арилсульфоніл-пхінонімінів 6.89а-з, 6.91а-з, 6.93, 6.95 та 4-(арилсульфоніламідо)фенолів 6.88а-з, 6.90a-3, 6.92, 6.94

Сполит	Сполужи Вихід, Т.пл., ^о С (розчинник для Знайдено,		ідено,	Dom ute	Обчислено,	
Сполуки	%	кристалізації)	%	5 S	Формула	% S
6.88 a	89	$163 (C_6 H_6)$	11.42,	11.53	$C_{14}H_{15}NO_3S$	11.55
6.886	93	195 (C ₆ H ₆)	10.91,	10.93	$C_{15}H_{17}NO_3S$	11.00
6.88в	87	$151 (C_6 H_6)$	10.25,	10.38	$C_{14}H_{14}C1NO_3S$	10.27
6.88г	91	$168 (C_6 H_6)$	8.88,	8.89	$C_{14}H_{14}BrNO_3S$	8.99
6.88д	94	256 (C ₆ H ₆)	9.79,	9.81	$C_{14}H_{14}N_2O_5S$	9.94
6.88e	88	$132 (C_6 H_6)$	10.28,	10.40	$C_{15}H_{17}NO_4S$	10.42
6.88ж	84	183 (C ₆ H ₆)	9.85,	9.92	$C_{17}H_{21}NO_3S$	10.03
6.883	83	$260 (C_6 H_6)$	9.08,	9.23	$C_{16}H_{18}N_2O_5S$	9.14
6.89a	83	118 (AcOH)	11.27,	11.42	$C_{14}H_{13}NO_3S$	11.64
6.896	79	140 (AcOH)	10.58,	11.06	$C_{15}H_{15}NO_3S$	11.07
6.89в	76	122 (AcOH)	10.22,	10.31	$C_{14}H_{12}C1NO_3S$	10.34
6.89г	81	$118 (C_8 H_{18})$	8.59,	8.87	$C_{14}H_{12}BrNO_3S$	9.04
6.89д	84	$166 (C_8 H_{18})$	9.73,	9.75	$C_{14}H_{12}N_2O_5S$	10.00
6.89e	73	128 (AcOH)	10.40,	10.49	$C_{15}H_{15}NO_4S$	10.49
6.89ж	71	$110 (C_7 H_{16})$	9.56,	10.08	$C_{17}H_{19}NO_3S$	10.09
6.893	69	196 (AcOH)	9.03,	9.15	$C_{16}H_{16}N_2O_5S$	9.20
6.90a	87	157 (C ₅ H ₅)	11.37,	11.43	$C_{14}H_{15}NO_3S$	11.55
6.906	84	131 (C ₆ H ₆)	10.85,	10.99	$C_{15}H_{17}NO_3S$	11.00
6.90в	79	$148 (C_6 H_6)$	10.24,	10.36	$C_{14}H_{14}CINO_3S$	10.27
6.90г	87	$146 (C_6 H_B)$	8.87,	8.95	$C_{14}H_{14}BrNO_3S$	8.99
6.90д	87	$191 (C_6 H_6)$	9.83,	10.01	$C_{14}H_{14}N_2O_5S$	9.94
6.90e	91	$124 (C_6 H_B)$	10.37,	10.41	$C_{15}H_{17}NO_4S$	10.42
6.90ж	92	123 (C ₆ H ₆)	9.89,	9.94	$C_{17}H_{17}NO_4S$	10.03
6.903	89	243 (C ₆ H ₆)	9.07,	9.08	$C_{16}H_{18}N_2O_5S$	9.14
6.91a	87	85 (AcOH)	11.45,	11.52	$C_{14}H_{13}NO_3S$	11.64
6.916	93	104 (AcOH)	10.86,	10.93	$C_{15}H_{15}NO_3S$	11.07
6.91в	76	124 (AcOH)	10.19,	10.29	$C_{14}H_{12}CINO_3S$	10.34
6.91г	73	117 (C ₈ H ₁₈)	8.84,	8.96	$C_{14}H_{12}B\Gamma NO_3S$	9.04
6.91д	85	121 (AcOH)	9.89,	9.97	$C_{14}H_{12}N_2O_53$	10.00
6.91e	89	96 (AcOH)	10.42,	10.51	$C_{15}H_{15}NO_4S$	10.49
6.91ж	78	91 (C ₇ H ₁₆)	10.01,	10.12	$C_{17}H_{19}NO_3S$	10.09
6.913	91	184 (C ₆ H ₆)	9.05,	9.16	$C_{16}H16N_2O_6S$	9.20
6.92	52	183 (C ₆ H ₆)	9.58,	9.61	$C_{13}H_{11}C1_2NO_3S$	9.64
6.93	51	130	9.60,	9.73	$C_{13}H_9Cl_2NO_3S$	9.70
6.94	71	172 (C ₆ H ₆)	10.13,	10.17	$C_{13}H_{12}C1NO_4S$	10.21
6.95	82	110 (AcOH)	10.23,	10.37	C ₁₇ H ₁₀ ClNO ₄ 3	10.27

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу N-ароїл-2,6-ди-третбутил-1,4-бензохінонмоноімінів **6.96а—е** та 2,6-ди-трет-бутил-1,4-

Сполу-	Вихід,	T == ⁰ C	Знайдено, %			Фала нияа	Обчислено, %		
ки	%	1.IIJI., C	С	Н	Ν	Формула	С	Н	Ν
6.96a	79	264-266	68.12, 68.14	7.09, 7.12	7.48, 7.52	$C_{21}H_{26}N_2O_4$	68.11	7.03	7.57
6.96б	82	246-248	70.35, 70.42	7.28, 7.32	3.72, 3.77	$C_{21}H_{26}CINO_2$	70.10	7.23	3.89
6.96в	80	195-197	77.48, 77.53	8.42, 8.45	4.20, 4.28	$C_{21}H_{27}NO_2$	77.54	8.31	4.31
6.96г	83	215-217	77.95, 78.09	8.53, 8.57	4.01, 4.15	$C_{22}H_{29}NO_2$	77.88	8.55	4.13
6.96д	87	202-204	77.24, 77.30	8.31, 8.37	3.82, 3.85	$C_{22}H_{29}NO_3$	77.37	8.17	3.94
6.96e	61	226-228	69.45, 69.41	8.01, 8.15	3.27, 3.29	$C_{24}H_{33}NO_5$	69.40	7.95	3.37
6.101a	94	156-157	68.59, 68.72	6.72, 6.73	7.52, 7.71	$C_{21}H_{24}N_2O_4$	68.48	6.52	7.61
6.1016	86	127-129	70.39, 70.43	6.69, 6.75	3.91, 3.99	$C_{21}H_{24}CINO_2$	70.49	6.71	3.92
6.101в	87	83-85	78.12, 78.17	7.81, 7.83	4.32, 4.48	$C_{21}H_{25}NO_2$	78.02	7.74	4.33
6.101г	90	105-107	78.52, 78.53	8.15, 8.17	4.01, 4.17	$C_{22}H_{27}NO_2$	78.34	8.01	4.15
6.101д	96	90-92	74.69, 74.71	7.60, 7.62	4.01, 4.03	C ₂₂ H ₂₇ NO ₃	74.79	7.65	3.97
6.101e	57	153-155	69.75, 69.78	7.49, 7.51	3.27, 3.29	$C_{24}H_{31}NO_5$	69.73	7.51	3.39

ароїламідофенолів **6.101а—е**

Таблиця А.17

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу N-[N-арилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4-амінофенолів **6.1036–м** та 1,4-бензохінонімінів **6.1046–м**

Сполуки	Вихід, %	Т.пл., °С	Знайдено, % N	Формула	Обчислено, % N
6.103в	76	190	7.12, 7.26	$C_{21}H_{20}N_2O_3S$	7.37
6.103г	86	252	7.05, 7.31	$C_{21}H_{20}N_2O_3S$	7.37
6.103д	90	182	6.39, 6.58	$C_{19}H_{14}Cl_2N_2O_3S$	6.65
6.103e	86	255	7.37, 7.45	$C_{20}H_{17}CIN_2O_3S$	6.99
6.103ж	93	258	6.22, 6.29	C ₁₉ H ₁₅ BrN ₂ O ₃ S	6.50
6.1033	65	125	5.93, 6.07	$C_{21}H_{19}BrN_2O_3S$	6.10
6.103и	89	263	5.84, 5.89	$C_{21}H_{19}BrN_2O_3S$	6.10
6.103к	79	220	8.05, 8.31	$C_{17}H_{20}N_2O_3S$	8.43
6.103л	57	195	8.09, 8.15	$C_{16}H_{17}CIN_2O_3S$	7.94
6.103м	47	175	7.82, 7.97	$\mathrm{C_{15}H_{14}Cl_2N_2O_3S}$	7.84
6.104в	88	175	7.16, 7.22	$C_{21}H_{18}N_2O_3S$	7.41
6.104г	61	142	7.07, 7.39	$C_{21}H_{18}N_2O_3S$	7.41
6.104д	75	181	6.68, 6.83	$C_{19}H_{12}Cl_2N_2O_3S$	6.67
6.104e	85	130	7.42, 7.48	$C_{20}H_{15}CIN_2O_3S$	7.02
6.104ж	88	163	6.39, 6.52	C ₁₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₃ S	6.53
6.1043	66	173	6.07, 6.22	$C_{21}H_{17}BrN_2O_3S$	6.13
6.104и	87	160	6.02, 6.16	C ₂₁ H ₁₇ BrN ₂ O ₃ S	6.13
6.104к	86	189	8.33, 8.42	$C_{17}H_{18}N_2O_3S$	8.48
6.104л	83	170	7.78, 7.96	C ₁₆ H ₁₅ ClN ₂ O ₃ S	7.99
6.104м	62	160	7.72, 7.77	$C_{15}H_{12}Cl_2N_2O_3S$	7.88

474

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу

2,3,5,6-тетрахлор-4-арилсульфоніламідо-4-алкокси-2,5-циклогексадієн-1-онів

6.108а,г-з, 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-диарилсульфоніламідо-1,4-діалкокси-2,5циклогексадієнів **6.1096,6,0** та 2,3-дихлор-4-арилсульфоніламідо-4-алкокси-1,4-

Сполиц	Durvin 0/		Знайдено,	Domarto	Обчислено,
Сполуки	Бихід, 70	1.11,11., U	% C1	Формула	% C1
6.108a	78	189	34.10, 34.12	$C_{13}H_{19}Cl_4NO_4S$	34.00
6.108г	76	194	32.01, 32.10	$C_{16}H_{15}C1_4NO_4S$	31.86
6.108д	78	182	32.75, 32.84	$C_{14}H_{11}C1_4NO_4S$	32.90
6.108e	74	147	31.83, 31.96	$C_{15}H_{13}C1_4NO_4S$	31.86
6.108ж	86	206	30.98, 31.04	С1бH ₁₅ С1 ₄ NO ₄ S	30.89
6.1083	80	183	30.03, 30.07	$C_{17}H_{17}C1_4NO_4S$	29.98
6.1095 ^a	37	б	23.19, 23.42	$C_{22}H_{22}C1_4N_2O_6S_2$	23.02
6.109в ^а	29	б	22.24, 22.31	$C_{24}H_{26}C1_4N_2O_6S_2$	22.02
6.109 д ^а	28	б	23.08, 23.16	$C_{22}H_{22}Cl_4N_2O_6S_2$	23.02
6.111a	68	99	17.52, 17.67	$C_{17}H_{13}C1_2NO_4S$	17; 81
6.1116	71	169	16.92, 17.03	$C_{18}H_{15}C1_2NO_4S$	17.21
6.111в	75	203	16.44, 16.52	$C_{19}H_a7C1_2NO_4S$	16.64
6.111г	69	157	15.98, 16.05	$C_{20}H1_9C1_2NO_4S$	16.11
6.111д	80	193	17.10, 17.13	$C_{18}H_{15}C1_2NO_4S$	17.21
6.111e	77	175	16.61, 16.71	$C_{19}H_{17}C1_2NO_4S$	16.64
6.111ж	71	184	15.82, 15.91	$C_{20}H_{119}C1_2NO_4S$	16.11
6.1113	89	171	15.35, 15.47	$C_{21}H_{21}C1_2NO_4S$	15.62

дигідронафталін-1-онів **6.111а–3**

Примітки: ^а Суміш ізомерів. ⁶ Температура плавлення не визначалась.

Таблиця А.18

сполук 6.116г, 6.117, 6.118а,0									
Сполуки	Вихід,	Т.пл., °С (розчинник	Знайдено,	Формила	Обчислено,				
	%	для кристалізації	% N	Формула	% N				
6.116г	36	134 (н-С ₇ Н ₁₆)	4.40, 4.52	$C_{17}H_{19}NO_3S$	4.42				
6.117	84	273 (розкл.) (АсОН)	5.73, 5.85	$C_{24}H_{26}N_2O_4S_2$	5.96				
6.118 a	68	184 (С ₆ Н ₆ +н-С ₆ Н ₁₄)	3.95, 3.99	$C_{18}H_{23}NO_4S$	4.01				
6.118б	72	148 (С ₆ Н ₆ +н-С ₆ Н ₁₄)	4.02, 4.07	$C_{19}H_{25}NO_4S$	3.86				

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу сполук **6.116г, 6.117, 6.118а,б**

-2, 5-40KN07eRCa01EH-1-0H1B 0.12011-H						
Сполуки	Вихід, %	Т.пл, °С	Знайдено, % S	Формула	Обчислено, % S	
6.126a	90	162	8.63, 8.72	$C_{18}H_{22}N_2O_4S$	8.85	
6.1265	83	170	8.49, 8.54	$C_{19}H_{24}N_2O_4S$	8.52	
6.126в	70	145	8.03, 8.11	$C_{20}H_{26}N_2O_4S$	8.21	
6.126г	47	140	8.08, 8.22	$C_{20}H_{26}N_2O_4S$	8.21	
6.126д	93	154	8.30, 8.41	$C_{17}H_{19}ClN_2O_4S$	8.37	
6.126e	81	148	8.02, 8.13	$C_{18}H_{21}ClN_2O_4S$	8.08	
6.126ж	63	146	7.75, 7.79	$C_{19}H_{23}ClN_2O_4S$	7.80	
6.1263	45	155	7.74, 7.86	$C_{19}H_{23}ClN_2O_4S$	7.80	
6.126и	32	165	7.15, 7.27	$C_{22}H_{21}ClN_2O_4S$	7.21	
6.126к	31	130	7.02, 7.06	$C_{23}H_{23}ClN_2O_4S$	6.99	
6.126л	29	160	6.59, 6.65	$C_{24}H_{25}ClN_2O_4S$	6.78	
6.126м	25	156	6.51, 6.64	$C_{22}H_{21}BrN_2O_4S$	6.55	
6.126н	23	146	6.28, 6.38	$C_{23}H_{23}BrN_2O_4S$	6.37	

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу 4-алкокси-4-[N-арилсульфонілфеніл(метил)амідіно]-3,5-диметил--2,5-циклогексадієн-1-онів **6.126а-н**

Температури плавлення, виходи і дані елементного аналізу сполук

6.134а-д,ж,6.135	а—г, 6.13	6a—3—6.138a—3
------------------	-----------	---------------

Сполуки	Т.пл., ^о С	Вихід, %	Знайдено,	Формула	Обчислено,
6 1349	179_180	99	% IN 6 47: 6 40	CuHuzNOa	% IN
6 134p	176-177	70	5 68: 6 15	$C_{11}H_{15}NO_3$	5 90
<u>0.134в</u> 6 134г	176_177	65	5,00,0,13 5 74. 5 81	$C_{13}H_{19}NO_3$	5.90
<u>6 134</u> л	170-171	82	5 33. 5 95	$C_{13}H_{19}NO_{3}$	5 57
<u>6 134</u>	121_122	65	5,33,5,53	$C_{14}H_{21}NO_3$	5 28
6 135a	183_184	59	5,02,5,17 5 14: 5 23	$C_{15}H_{23}NO_3$	<i>3,20</i> <i>4</i> 91
6 1356	204-205	51	4 52. 4 86	$C_{10}H_{21}NO_2$	4.68
6.135 _B	179–180	48	4,32,4,00	$\frac{C_{18}H_{21}NO_3}{C_{10}H_{22}NO_2}$	4,00
<u>6 135г</u>	191–192	52	4 73 4 55	$C_{19}H_{23}NO_2$	4 47
6.1369	214-215	89	4 34 4 42	$\frac{C_{19}H_{23}NO_3}{C_{18}H_{21}NO_2}$	4 68
6.1366	223-224	71	4.29: 4.66	$C_{10}H_{22}NO_2$	4.47
6.136в	185–186	62	4.53: 4.37	$C_{19}H_{25}NO_2$	4.28
6.136г	229–230	75	4.04: 4.46	C ₂₀ H ₂₅ NO ₃	4.28
6.136л	192–193	80	3.82; 4.38	C ₂₁ H ₂₇ NO ₃	4.10
6.136e	187–188	47	4,33; 4,41	$C_{21}H_{27}NO_3$	4,10
6.136ж	174–175	18	3,74; 3,82	$C_{22}H_{29}NO_3$	3,94
6.1363	210-211	35	3,65; 4,08	$C_{23}H_{29}NO_3$	3,81
6.137a	114–115	68	4,54; 4,41	$C_{17}H_{19}NO_4$	4,65
6.1376	155–156	70	4,68; 4,75	C ₁₈ H ₂₁ NO ₄	4,44
6.137в	130-131	60	4,13; 3,95	$C_{19}H_{23}NO_4$	4,25
6.137г	156–157	75	4,06; 4,42	C ₁₉ H ₂₃ NO ₄	4,25
6.137д	129–130	47	4,25; 4,10	$C_{20}H_{25}NO_4$	4,08
6.137e	159–160	38	3,79; 3,95	C ₂₀ H ₂₅ NO ₄	4,08
6.137ж	121-122	34	4,28; 4,15	$C_{21}H_{27}NO_4$	3,92
6.1373	186–187	28	4,63; 4,52	C ₂₂ H ₂₇ NO ₄	3,79
6.138a	195–196	74	5,05; 4,89	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃	4,71
6.1386	199–200	80	4,23; 4,67	$C_{19}H_{21}NO_3$	4,50
6.138в	209-210	98	4,55; 4,48	$C_{20}H_{23}NO_{3}$	4,30
6.138г	219-220	41	4,14; 4,05	$C_{20}H_{23}NO_3$	4,30
6.138д	197–198	39	4,38; 4,25	$C_{21}H_{25}NO_3$	4,13
6.138e	216-217	26	3,85; 4,10	$C_{21}H_{25}NO_3$	4,13
6.138ж	175–176	36	3,75; 4,23	$C_{21}H_{25}NO_3$	3,96
6.1383	213-214	42	3,64; 3,57	$C_{23}H_{27}NO_3$	3,83

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу продуктів реакції N-арилсульфоніл-п-хінонімінів з ароматичними амінами

Сполуки	Вихід,	Т.пл., °С (розчинник для	Знайден	HO, %	Формула	Обчисл	ено, %
Сполуки	%	кристалізації)	C1	S	¥ opmysiu	Cl	S
6.153a	63	119	34.02	6.11	$C_{18}H_{11}C1_5NO_3S$	34.58	6.24
6.1536	71	112	38.89	5.83	$C_{18}H_{11}BrC1_4N_2O_3S$	39.83	5.75
6.153в	68	172	38.31	5.71	$C_{18}H_{10}C1_6N_2O_3S$	38.88	5.85
6.153г	60	162	47.21	5.10	$C_{18}H_{10}Br_2C1_4N_2O_3S$	4733	5.03
6.153д	73	128	38.58	5.41	$C_{19}H_{13}BrC1_4N_2O_3S$	38.77	5.60
6.155a	54	100	15.33	6.62	$C_{22}H_{22}C1_{2}H_{2}O_{3}S$	15.25	6.88
6.1556	61	112	41.48	6.09	$C_{21}H_{19}BrCl_2N_2O_3S$	41.70	6.04
6.157a	59	115	27.43	-	$C_{14}H_{12}BrNO$	27.59	_
6.1576	57	150	41.95	-	$C_{14}H_{10}BrC1_2NO$	42.03	_
6.159a	76	158 (AcOH)	_	8.08	$C_{22}H_{16}N_2O_3S$	_	8.25
6.1596	85	198 (AcOH)	17.20	6.62	$C_{22}H_{16}BrN_2O_3S$	17.13	6.85
6.159в	86 ^a , 79 ⁶	172 (AcOH)	_	7.71	$C_{23}H_{18}N_2O_3S$	_	7.96
6.159г	81 ^a ,83 ⁶	198 (AcOH)	16.47	6.48	$C_{23}H_{17}BrN_2O_3S$	16.63	6.65
6.161a	82	145	21.59	6.36	$C_{22}H_{15}C1_3N_2O_3S$	21.56	6.49
6.1616	78	100	27.90	6.03	$C_{22}H_{15}BrC1_2N_2O_3S$	28.05	5.95
6.161в	76	120	21.03	6.14	C ₂₃ H ₁₇ C1 ₃ K,O ₃ S	20.96	6.31
6.161г	80	114	27.12	5.76	$C_{23}H_{17}BrC1_2N_2O_3S$	27.34	5.80
6.162a	83	162 (AcOH)	15.43	6.89	C ₂₂ H, ₄ C1 ₂ K ₂ O ₃ S	15.51	7.00
6.1626	75	170 (AcOH)	22.90	6.16	$C_{22}H_{14}BrClN_2O_4S$	23.02	6.38
6.162в	78	125 (AcOH)	14.87	6.70	$C_{22}H_{16}Cl_2N_2O_3S$	15.05	6.79
6.162г	66	166 (AcOH)	22.18	5.97	$C_{23}H_{10}BrClN_2O_3S$	22.40	6.21
6.163	53 ^в , 51 ^Γ	114 (AcOH)	9.74	—	$C_{22}H_{15}C1N_2O$	9.89	-
6.162a	63	214 (AcOH)	21.83	9.81	$C_{26}H_{21}C1_4N_3O_4S_2$	21.98	9.92
6.1556	62	265 (AcOH)	29.64	8.83	$C_{26}H_{19}C1_6N_3O_4S_2$	29.79	8.96
6.166a	54	149	31.86	9.13	$C_{24}H_{16}BrC1_4N_3O_4S_2$	31.88	9.19
6.1666	61	230	30.54	8.68	$C_{26}H_{20}BrC1_4N_3O_4S_2$	30.64	8.84
6.166в	57	95 (розкл.)	25.98	9.34	$C_{26}H_{20}C1_5N_3O_4S_2$	26.09	9.42

6.153, 6.155, 6.157, 6.159, 6.161–6.163, 6.165, 6.166

Примітки: ^а 3 N-*n*-толілсульфоніл-2-хлор-1,4-нафтохіноніміну **6.1586**. ⁶ 3 N-птолілсульфоніл-2-бром-1,4-нафтохіноніміну **6.153в**. ^в 3 N-фенілсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохіноніміну **6.160а**. ^г 3 N-п-толілсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохіноніміну **6.1606**.

Таблиця А.22

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу сполук 6.168а, б

	,			<i>,</i>	,
Сполуки	Вихід,	Т.пл., °С (розчинник для	Знайдено,	Формала	Обчислено,
	%	кристалізації	% N	Формула	% N
6.168a	25	92 (АсОН, переосадження)	5.45, 5.53	$C_{17}H_{19}NO$	5.53
6.1686	40	73 (АсОН, переосадження)	4.50, 4.57	C ₁₆ H ₁₆ BrNO	4.40

Виходи, розчинник, температури плавлення і дані елементного аналізу 2,3-дихлор-4арилсульфоніламідо-4-п-толілсульфонілгідразидо-1,4-дигідро-1-нафталінонів 6.170а—в, 3-хлор-2-ароїлгідразидо-N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів 6.172д—з та 2,3-дихлор-N-ароїламідо-1,4-нафтохінонімінів 6.173в,г

Спо	Buyin	Розниц	Т.пл.	31	найдено,	%		Об	числено	, %
луки	ыллд, %	гозчин- ник	(розкл.),	Cl	Ν	S	Формула	Cl	N	S
		E-OU	°C	10.74	7.50	11.50		10.04	7.61	11.50
6.170a	63	EtOH	128	12.74,	7.52,	11.59,	$C_{23}H_{19}CI_2N_3O_5S_2$	12.84	7.61	11.59
	40	CUC1	(розкл.)	12.62	7.49	11.53				
	40	CHC1 ₃	129–130	12.65,	/.48,	11.57,				
< 1 2 0 2 3	70	E OII	(разл	12.53	7.40	11.42		10.50	7.40	11.01
6.1706"	78	EtOH	130–131	12.32,	7.17,	11.18,	$C_{24}H_{21}CI_2N_3O_5S_2$	12.53	7.42	11.31
			(розкл.)	12.28	7.04	11.02	-			
	73	і-РгОН	130	12.44,	7.22,	11.31,				
	10	CI I CI	(розкл.)	12.37	7.19	11.27	-			
	40	CHC1 ₃	129–130	12.40,	731,	11.28,				
		FOU	(розкл.)	12.31	7.21	11.26		10.10	5.1.6	10.01
6.170в	70	EtOH	136–137	18.28,	705,	10.88,	$C_{22}H_{18}CI_3N_3O_5S_2$	18.13	7.16	10.91
	10	01104	(розкл.)	18.17	6.92	10.75	-			
	49	CHC1 ₃	135	18.16,	7.08,	10.83,				
	(0)	0.01	(розкл.)	18.09	6.89	10.71				
	60	$CC1_4$	138	18.22,	7.01,	10.86,				
(150	40	E OU	(розкл.)	18.01	6.87	10.80		14.10	0.40	C 10
6.172д	40	EtOH	247-249	14.29,	8.21,	6.42,	$C_{23}H_{15}CI_2N_3O_4S$	14.18	8.40	6.40
	8	CHC1 ₃	247–249	14.26	8.18	4.30				
6.172e	4	CHC1 ₃	226-227	7.81,	9.01,	6.83,	$C_{23}H_{16}C1N_3O_4S$	7.62	9.02	6.87
				7.58	8.69	6.72				
6.172ж	24	EtOH	248–249	13.90,	8.20,	6.27,	$C_{24}H_{17}C1_2N_3O_4S$	13.79	8.17	6.23
	10	CHC1 ₃	248-249	13.84	8.15	6.13				
	39	$CC1_4$	248-249							
6.1723	10	CHC1 ₃	225-226	7.26,	8.92,	6.71,	$C_{24}H_{18}C1N_3O_4S$	7.39	8.76	6.67
				7.21	8.89	6.57				
6.173в	13	EtOH	285-287	28.01,	7.29,		$C_{17}H_9Cl_3N_2O_2$	28.02	7.38	
			(субл.)	27.52	7.13					
	53	CHC1 ₃	285-287							
			(субл.)							
	52	$CC1_4$	285-287							
			(субл.)							
6.173г	70	CHC1 ₃	176–177	20.35,	8.05,		$C_{17}H_{10}Cl_2N_2O_2$	20.55	8.12	
				20.29	7.88					

Сполиц	Вихід,	Т.пл., °С	Знайдено,	Формало	Обчисле-
Сполуки	%	1.1111., C	% N	Формула	но, % N
6.178a	51	245–247	14,65; 14,68	$C_{14}H_{11}N_3O_4$	14,73
6.178в	64	203–204	11,00; 11,05	$C_{15}H_{14}N_2O_2$	11,02
6.178г	78	259–260	13,90; 13,98	$C_{15}H_{13}N_3O_4$	14,04
6.178д	75	258-260	9,60; 9,69	$C_{15}H_{13}ClN_2O_2$	9,70
6.178e	52	268–270	13,99; 14,00	$C_{15}H_{13}N_3O_4$	14,04
6.178ж	81	267–268	14,00; 14,09	$C_{15}H_{13}N_3O_4$	14,04
6.1783	85	219–220	10,90; 10,99	$C_{15}H_{14}N_2O_2$	11,02
6.178и	89	199–200	11,70; 11,80	$C_{19}H_{21}N_3O_4$	11,82
6.178к	95	174–177	8,00; 8,15	$C_{19}H_{21}ClN_2O_2$	8,12
6.178л	96	222–224	10,90; 10,93	$C_{21}H_{25}N_3O_4$	10,96
6.178м	88	191–192	12,78; 12,80	$C_{17}H_{17}N_3O_4$	12,84

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу сполук 6.178а, в-м

Виходи, константи і дані елементного аналізу N-арилсульфоніл-п-хінонімінів 6.190, 6.195, 6.200, 6.203, продуктів їх реакції з HN₃ 6.181, 6.182, 6.184, 6.185, 6.189, 6.192–6.194, 6.196–6.199, 6.201, 6.202, 6.204, 6.206, 6.207, 6.209, 6.210, 6.212, 6.213, 6.215, 6.217

Сполити	Вихід,	Т.пл., °С (розчинник	Знайд	ено, %	Формала	Обчислено,	
Сполуки	%	для кристалізації)	C1	Н	ФОрмула	<u>7</u> C1	, Н
6.181a	95	122 (розкл., C ₆ H ₆)	_	19.02, 19.21	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₃ S	_	19.31
6.1816	90	127 (розкл., C ₆ H ₆)		18.36, 18.40	$C_{13}H_{12}N_4O_3S$	_	18.42
6.182a	88	207 (AcOH)		10.53, 10.81	$C1_2H1_9N_2O_3S$	_	10.65
6.184a	91	137 (розкл., C ₆ H ₆)	10.76, 10.83	17.30, 17.40	C,,H9C1N4O3S	10.92	17.26
6.1846	77	123 (розкл., C ₆ H ₆)	10.80, 10.50	16.03, 16.30	$C_{13}H_{\mu}C1N_4O_3S$	10.47	16.54
6.184Ia	83	117 (розкл., АсОН)	11.02, 10.80	17.46, 17.50	C ₁₂ H ₇ CN ₄ O ₃ S	10.99	17.36
6.1856	79	118 (розкл., АсОН)	10.44, 10.20	16.30, 16.35	C ₁₃ H ₉ CN ₄ O ₃ S	10.53	16.64
6.189a	96	130 (розкл., АсОН)	19.10, 19.60	15.33, 15.60	$C_{12}H_6C1_2N_4O_3S$	19.86	15.69
6.1896	97	137 (розкл., АсОН)	20.90, 20.08	15.10, 15.20	$C_{13}H_8C1_2N_40_3S$	19.11	15.09
6.190a	64	85 (C ₇ H ₁₆)		5.10, 5.16	$C_{14}H_{13}NO_3S$	_	5.09
6.1906	72	104 (C ₇ H ₁₆)		4.76, 4.89	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃ S		4.84
6.190в	76	122 (C ₇ H ₁₆)	10.83, 10.99	4.13, 4.39	$C_{14}H_{12}C1NO_3S$	10.96	4.33
6.192a	92	155 (розкл., C ₆ H ₆)	33.52, 33.20	13.00, 13.24	$C_{,2}H_6C1_4N_4O_3S$	33.13	13.08
6.1926	84	150 (розкл., C ₆ H ₆)	32.10 32.40	12.14, 12.34	$C_{13}H_8C1_4N_4O_3S$	32.08	12.67
6.193a	93	148 (розкл., С ₆ Н ₆)	27.50, 27.44	14.11, 14.20	$C_{,2}H_5C1_3N_4O_33$	27.16	14.30
6.194a	81	143 (розкл., АсОН)	19.80, 20.13	15.90, 15.95	$C_{12}H_5C1_2H_4O_3S$	19.92	15.73
6.195a	69	129 (AcOH)	—	5.01 5.07	$C_{14}H_{13}NO_3S$	_	5.09
6.1956	75	141 (AcOH)	_	4.79 4.88	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃ S	_	4.84
6.196a	93	120 (розкл., C ₆ H ₆)	_	17.56 17.70	$C_{14}H_{14}N_4O_3S$	—	17.61
6.1965	89	140 (розкл., C ₆ H ₆)	—	16.39 16.60	$C_{15}H_{15}K_4O_3S$	—	16.87
6.1976	91	123 (розкл., АсОН)	—	17.23 17.10	$C_{15}H_{14}N_4O_3S$	_	16.97
6.1986	87	109 (розкл., C ₆ H ₆)	—	26.46 26.59	$C_{15}H_{16}N_7O_3S$	_	26.20
6.199a	96	138 (розкл., АсОН)	_	27.60 27.41	$C_{14}H_{11}N_7O_3S$	_	27.45
6.1996	88	125 (розкл., АсОН)	_	26.29, 26.42	$C_{15}H_{13}N_7O_3S$	_	26.41
6.200a	63	110 (AcOH)	11.56, 11.60	4.43, 4.56	$C_{14}H_{12}ClNO_3S$	11.45	4.52
6.2006	68	120 (AcOH)	10.99, 11.02	4.30, 4.46	C ₁₅ H ₁₄ C1NO ₃ S	10.96	4.33
6.201a	90	116 (розкл., C ₆ H ₆)	10.14, 10.19	15.60, 15.80	$C_{14}H_{13} C1N_4O_3S$	10.06	15.87
6.2016	94	114 (розкл., C ₆ H ₆)	9.50, 9.63	15.20, 15.41	C ₁₅ H ₁₅ C1N ₄ O ₃ S	9.67	15.28
6.202a	93	125 (розкл., АсОН)	10.10, 10.23	15.80, 16.03	$C_{14}H_{11}C1N_4O_3S$	10.11	15.98
6.2026	89	123 (розкл., АсОН)	9.68 9.75	15.14, 15.31	$C_{15}H_{13}C1N_4O_3S$	9.73	15.36
6.203a	79	162 (AcOH)	20.52, 20.71	4.01, 4.14	$C_{14}H_{II}C1_2\overline{NO_3S}$	20.61	4.07
6.2036	65	175 (AcOH)	19.86, 19.96	3.80, 3.97	C ₁₅ H ₁₃ C1 ₂ NO ₃ S	19.80	3.91
6.204a	90	112 (розкл., C ₆ H ₆)	18.40, 18.46	14.40, 14.53	$\overline{C}_{14}H_{12}ClN_4O_3S$	18.33	14.47
6.2046	94	135 (розкл., C ₆ H ₆)	17.60, 17.83	13.90, 14.14	$C_{15}H_{14}C_{12}N_4O_3S$	17.68	13.97

6.206a	88	214 (розкл., C ₆ H ₆)	19.79, 19.90	13.14, 13.19	$C_{18}H_{12}C1_3K_50_4S$,	19.98	13.15
6.2065	90	181 (розкл., C ₆ H ₆)	18.86, 18.93	12.40, 12.54	$C_{20}H_{16}Cl_{3}N_{5}O_{4}S_{2} \\$	18.98	12.49
6.207a	83	148 (розкл., АсОН)	19.79, 19.84	13.08, 13.16	$C_{18}H_{10}C1_3N_5O_4S_2$	20.05	13.20
6.2076	85	157 (розкл., АсОН)	19.14, 19.16	12.45, 12.49	$C_{20}H_{14}C1_3N,O_4S_2$	19.05	12.54
6.209a	81	187 (розкл., АсОН)	25.04, 25.08	12.13, 12.26	$C_{18}H_{11}C1_4N_5O_4S_2$	25.01	12.35
6.2096	78	235 (розкл., АсОН)	23.59, 23.80	11.80, 11.90	$C_{20}H_9C1_4N_5OS_2$	24.07	11.88
6.209в	72	185 (розкл., АсОН)	33.49, 33.56	11.06, 11.10	$C_{18}H_9Cl_6N_5O_4S_2$	33.44	11.01
6.210a	69	236 (розкл., C ₆ H ₆)	23.20, 23.41	18.24, 18.38	$C_{18}H_{12}C1_4N_8O_4S_2$	23.24	18.36
6.2106	74	192 (розкл., C ₆ H ₆)	22.13, 22.31	17.47, 17.59	$C_{20}H_{16}Cl_4N_8O_4S_2\\$	22.23	17.55'
6.212a	76	137 (розкл., C ₆ H ₆)	_	16.23, 16.45	$C_{16}H_{12}N_4O_3S$	_	16.47
6.213a	87	208 (AcOH)	-	8.86, 8.96	$C_{16}H_{12}N_2O_3S$	_	8.97
6.2136	96	230 (AcOH)	_	8.60, 8.70	$C_{17}H_{14}N_2O_3S$	_	8.59
6.215a	80	125 (розкл., АсОН)	_	16.43, 16.59	$C_{10}H_{10}N_4O_3S$	_	16.57
6.2156	87	130 (розкл., АсОН)	_	15.80, 16.02	$C_{17}H_{12}N_4O_3S$	_	15.91
6.217a	81	134 (розкл., АсОН)	9.42, 9.59	14.11, 14.30	$C_{16}H_9C1N_4O_3S$	9.52	15.03
6.2176	86	139 (розкл., АсОН)	9.11, 9.20	14.85, 14.86	$C_{17}H_{11}CIN_4O_3S$	9.17	14.49

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу сполук

6.220-6.232, 6.234-6.236

	Вихід,	T 00		Ŧ	Обчислено,
Сполуки	%	Т.пл., °С	Знайдено, % N	Формула	% N
6.220в	90	79–81	5,70; 5,75	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃ S	5,80
6.220г	92	88-89	5,80; 5,88	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃ S	5,80
6.221в	87	34–36	4,68; 4,72	$C_{11}H_{12}F_3NO_3S$	4,74
6.181г	95	56–57	4,65; 4,70	$C_{11}H_{12}F_3NO_3S$	4,74
6.222	43	134–136	36,25; 36,30	C ₇ H ₇ N ₇ O ₃ S	36,42
6.223	45	119–121	30,25; 30,40	$C_7H_4F_3N_7O_3S$	30,34
6.224	90	113–114	36,60; 36,65	C ₇ H ₅ N ₇ O ₃ S	36,69
6.225a	75	130–132	24,15; 24,25	$C_7H_8N_4O_3S$	24,55
6.2256	69	105-107	21,75; 21,80	$C_9H_{12}N_4O_3S$	21,86
6.225в	21	115–117	19,67; 19,72	$C_{11}H_{16}N_4O_3S$	19,70
6.225г	32	144–145	19,64; 19,68	$C_{11}H_{16}N_4O_3S$	19,70
6.225д	71	155-157	21,83; 21,90	$C_9H_{12}N_4O_3S$	21,86
6.225e	58	139–140	21,81; 21,85	$C_9H_{12}N_4O_3S$	21,86
6.226a	87	110-112	19,75; 19,80	$C_7H_5F_3N_4O_3S$	19,85
6.226в	29	123–124	16,50; 16,55	$C_{11}H_{13}F_3N_4O_3S$	16,56
6.226г	39	118-120	16,45; 16,51	$C_{11}H_{13}F_3N_4O_3S$	16,56
6.226д	57	120-122	18,00; 18,10	$C_9H_9F_3N_4O_3S$	18,06
6.226e	29	125-127	17,99; 18,01	$C_9H_9F_3N_4O_3S$	18,06
6.2276	53	131–132	21,95; 21,99	$C_9H_{10}N_4O_3S$	22,03
6.227г	76	83–85	19,79; 19,81	$C_{11}H_{14}N_4O_3S$	19,85
6.227д	77	112–114	22,01; 22,07	$C_9H_{10}N_4O_3S$	22,03
6.227e	61	102–105	21,98; 22,01	$C_9H_{10}N_4O_3S$	22,03
6.2286	35	115–117	18,10; 18,15	$C_9H_7F_3N_4O_3S$	18,18
6.228в	71	85–86	16,55; 16,60	$C_{11}H_{11}F_3N_4O_3S$	16,66
6.228г	82	105-107	16,45, 16,51	$C_{11}H_{11}F_3N_4O_3S$	16,66
6.228д	68	78–81	18,11; 18,17	$C_9H_7F_3N_4O_3S$	18,18
6.229в	85	99–101	10,89; 10,95	$C_{11}H_{16}N_2O_3S$	10,93
6.229г	77	118-120	10,91; 10,97	$C_{11}H_{16}N_2O_3S$	10,93
6.230в	78	164–165	9,01; 9,07	$C_{11}H_{13}F_3N_2O_3S$	9,03
6.230г	55	106–107	8,97; 9,02	$C_{11}H_{13}F_3N_2O_3S$	9,03
6.230д	58	180–182	9,85; 9,95	$C_9H_9F_3N_2O_3S$	9,93
6.231в	64	140–142	5,71; 5,78	$C_{11}H_{17}NO_3S$	5,76
6.231г	58	130–131	5,75; 5,80	$C_{11}H_{17}NO_3S$	5,76
6.232в	83	95–97	4,65; 4,70	$C_{11}H_{14}F_3NO_3S$	4,71
6.232г	80	115–116	4,65; 4,70	$C_{11}H_{14}F_3NO_3S$	4,71
6.234a	42	178–180	17,35; 17,55	$C_{14}H_{14}N_4O_3S$	17,60
6.2346	80	156–158	16,54; 16,65	$C_{15}H_{16}N_4O_3S$	16,86
6.235a	65	105-107	17,73; 17,78	$C_{14}H_{12}N_4O_3S$	17,71
6.2356	55	122–124	16,85; 17,00	$C_{15}H_{14}N_4O_3S$	16,96
6.236a	74	203-204	9,57; 9,62	$C_{14}H_{14}N_2O_3S$	9,65
6.2366	70	188–190	9,10; 9,17	$C_{15}H_{16}N_2O_3S$	9,20

0.202u = 6 - 0.204u = 6										
Сполуки	Т.пл., °С	Вихід, %	Знайдено, %, N	Формула	Обчислено, %, N					
6.262a	159–160	89	18,18;18,53	$C_{17}H_{16}N_4O_2$	18,17					
6.2626	219–220	92	18,10;18,51	$C_{17}H_{16}N_4O_2$	18,17					
6.262в	157–158	33	18,03;18,74	$C_{17}H_{16}N_4O_2$	18,17					
6.263a	124–125	70	19,04;19,47	$C_{16}H_{16}N_4O_2$	18,91					
6.2636	169–170	54	19,07;19,55	$C_{16}H_{16}N_4O_2$	18,91					
6.263в	159–160	60	19,07;18,72	$C_{16}H_{16}N_4O_2$	18,91					
6.264a	114–115	42	18,10;17,89	$C_{16}H_{16}N_4O_3$	17,94					
6.2646	163–164	75	18,22;17,97	$C_{16}H_{16}N_4O_3$	17,94					
6.264в	162–163	82	18,15;17,81	$C_{16}H_{16}N_4O_3$	17,94					

Виходи, температури плавлення, дані елементного аналізу сполук 6 262 а.е. – 6 264 а.е.

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу сполук 6 274–6 276 6 280–6 282 6 284

0.274 0.270, 0.200 0.202, 0.204										
Сполуки	Вихід, %	Т _{пл} , °С	Знайдено, % N	Формула	Обчислено, % N					
6.274a	67	110-112	25,03; 26,11	$C_{13}H_{11}N_5O_2$	26,01					
6.2746	80	105-107	24,64; 24,79	$C_{14}H_{13}N_5O_2$	24,72					
6.275a	90	134-135	24,59; 24,67	$C_{14}H_{13}N_5O_2$	24,72					
6.2756	81	129-130	23,61; 23,85	$C_{15}H_{15}N_5O_2$	23,56					
6.276a	76	142-144	23,45; 23,59	$C_{15}H_{15}N_5O_2$	23,56					
6.276в	75	167-169	22,38; 22,56	$C_{16}H_{17}N_5O_2$	22,49					
6.276г	85	181-182	21,17; 21,52	$C_{15}H_{14}ClN_5O_2$	21,11					
6.280a	86	136-137	23,64; 23,87	$C_{15}H_{15}N_5O_2$	23,56					
6.2806	84	110-113	22,41; 22,72	$C_{16}H_{17}N_5O_2$	22,49					
6.281a	56	115-116	23,53; 23,88	$C_{15}H_{13}N_5O_2$	23,72					
6.2826	28	124-126	22,31; 22,72	$C_{16}H_{15}N_5O_2$	22,64					
6.284a	35	141-142	33,35; 33,67	$C_{15}H_{12}N_8O_2$	33,32					
6.2846	20	140-141	32,11; 32,37	$C_{16}H_{14}N_8O_2$	31,98					

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу продуктів реакції Nарилсульфоніл-1,4-бензо(нафто)хінонмононімінів з діалкілфосфітами та з триметилсилілдіізопропілфосфітом **6.291б. 6.292а.б 6.299и–в. 6.301ж–и. 6.302ж**

P		$r \cdots r$			· ····································	,.	
Сполуки	Вихід,	Т.пл.,	Знайде	но, %	Формула	Обчислено, %	
j	%	°С	Р	S		Р	S
6.2916	185 (розкл.)	40	5.62, 583	5.80, 5.85	$C_{19}H_{22}Cl_4NO_6PS$	5.49	5.66
6.292a	198	56	5.81, 596	6.08, 6.13	$C_{16}H_{16}C1_4NO_6PS$	5.93	6.12
6.2926	242	62	5.89, 5.67	6.03, 6.14	$C_{17}H_{18}C1_4NO_6PS$	5.77	5.96
6.299a	193 (розкл.)	63	7.01, 7.20	7.50, 7.81	$C_{19}H_{20}NO_6PS$	7.26	7.49
6.2996	187 (розкл.)	71	6.73, 6.44	6.29, 6.37	$C_{19}H_{24}C1_2NO_6PS$	6.25	6.45
6.299в	185 (ризл.)	67	6.01, 6.10	6.10, 6.19	$C_{21}H_{28}Cl_2NO_6PS$	5.92	6.11
6.301ж	178	70	5.64, 5.60	5.59, 6.01	$C_{23}H_{26}C1_2NO_6PS$	5.68	5.86
6.3013	157	71	6.01, 6.10	6.01, 6.09	$C_{20}H_{19}C1_3NO_6PS$	5.76	5.94
6.301и	189 (розкл.)	88	6.08, 6.11	5.98, 6.20	$C_{18}\overline{H_{15}C1_3NO_6PS}$	6.07	6.27
6.302ж	215 (розкл.)	88	5.52, 5.65	5.74, 5.88	$C_{23}H_{26}C1_2NO_6PS$	5.68	5.86

Таблиця А.30.

Виходи, температури плавлення і дані елементного аналізу продуктів реакції N-арилсульфоніл-п-хінонімінів та напівхіноїдних структур з біс(п-диметиламінофеніл)фосфінітом 6.306,6, 6.307–6.309, 6.312, 6.313, 6.315,

6.318, 6.321, 6.322

Спо-	Ви- хіл	Т. пл., °С (розчинник	Знайде	но, %	Формуца	Обчи	Обчисле-	
луки	мд, %	для кристалізації)	C1	Р	Ψορικιγιια	C1	P	
6.306a	84	231–236 (етанова кислота)	5.96, 6.02	5.51, 5.66	C ₂₉ H ₃₂ N ₃ O ₄ PS	_	5.66	
6.3065	79	225–226 (етанова кислота)	11.02, 11.23	5.49, 5.47	C ₂₉ H ₃₁ ClN ₃ O ₄ PS	6.09	5.32	
6.307	39	259 (бутанол-1)	20.87, 20.94	5.37, 5.41	$C_{29}H_{30}C1_2N_3O_4PS$	11.49	5.02	
6.308	35	310 (розкл.) (бутанол-1)	20.91, 21.17	4.94, 5.01	$C_{28}H_{26}C1_4N_3O_4PS$	21.10	4.61	
6.309	33	260 (розкл.) (етанова кислота)	20.32, 20.48	4.67, 4.73	C ₂₈ H ₂₆ C1 ₄ N ₃ O ₄ PS	21.10	4.61	
6.312	69	253 (бутанол-1)		5.38, 5.49	$C_{31}H_{36}N_3O_4PS$	-	5.38	
6.313	73	270 (розкл.) (бутанол-1)		5.25, 5.28	$C_{31}H_{36}N_3O_4PS$	-	5.38	
6.315	72	270 (бутанол-1)	5.36, 5.41	5.07, 5.11	$C_{33}H_{34}N_3O_4PS$	-	5.18	
6.318	25	190 (розкл.) (бутанол-1)	10.38, 10.54	4.95, 5.03	C ₃₃ H ₃₃ C1N ₃ O ₄ PS	5.60	4.90	
6.321	43	325 (розкл.) (бутанол-1)	15.42, 15.68	4.54, 4.62	$C_{33}H_{32}C1_2N_3O_4PS$	10.63	4.65	
6.322	32	233 (бутанол-1)		4.38, 4.50	$C_{36}H_{39}N_4O_5PS_2$	-	4.42	

Експериментальні дані за реакцією елімінування молекули спирту від сполук

6.381a—u, 6.386a—3, 6.387a,6, 6.390a—ж				
Вихідні	Температура	Продукт	Т.пл., ^о С	Вихід, %
сполуки	реакції, °С	реакції		
6.381a	168-180	6.360a	208	62
6.3816	201-210	6.360a	208	71
6.381в	160-180	6.360a	207	59
6.381г	189–205	6.3606	192	63
6.381д	173–190	6.3605	190	70
6.381e	181-200	6.3605	191	73
6.381ж	171–185	6.3606	192	68
6.3813	165-180	6.360в	182	57
6.381и	167–190	6.360в	181	79
6.386a	180–190	6.368a	169	55
6.3866	173–185	6.368a	170	58
6.386в	137-150	6.368a	170	62
6.386г	120–135	6.368a	170	57
6.386д	183–193	6.3685	142	67
6.386e	150-170	6.3686	141	69
6.386ж	144–160	6.3686	140	71
6.3863	123–138	6.3686	142	70
6.387a	200-215	6.379a	224	34
6.3876	228-240	6.3796	239	32
6.390a	194-200	6.367a	219	55
6.3906	175-190	6.367a	218	59
6.390в	192-200	6.367a	219	48
6.390г	185-190	6.3676	211	62
6.390д	157-170	6.3676	210	67
6.390e	207-215	6.3676	211	73
6.390ж	197-205	6.3676	209	69

ДОДАТОК Б

Деякі характеристики синтезованих сполук

Таблиця Б.1

N-[Арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміни 2.22а-в, 2.23а-в, 2.24а-в, 2.37а,б, 2.42а,б

2,5-Диметил-N-[фенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімін, 2.22а. Вихід 79%, т.пл. 121–123°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.94 д (3H, 2-Me, *J* 1.2 Гц), 2.21 д (3H, 5-Me, *J* 1.5 Гц), 6.42 к (1H, H³, *J* 1.5 Гц), 6.61 к (1H, H⁶, *J* 1.5 Гц), 7.42–8.19 м (10H, 2Ph).

2,5-Диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімін, 2.226. Вихід 84%, т.пл. 134–136°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.92 д (3H, 2-Me, *J* 1.2 Гц), 2.23 д (3H, 5-Me, *J* 1.5 Гц), 2.42 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 6.38 к (1H, H³, *J* 1.5 Гц), 6.61 к (1H, H⁶, *J* 1.2 Гц), 7.28–7.85 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц), 7.42–7.81 м (5H, Ph).

2,5-Диметил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімін, 2.22в. Вихід 89%, т.пл. 112–113°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.95 д (3H, 2-Me, *J* 1.5 Гц), 2.24 д (3H, 5-Me, *J* 1.5 Гц), 6.42 к (1H, H³, *J* 1.5 Гц), 6.62 к (1H, H⁶, *J* 1.2 Гц), 7.48–7.93 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 8.4 Гц), 7.44–7.80 м (5H, Ph). Знайдено, %: N 6.53, 6.76; S 7.59, 7.78. C₂₁H₁₇ClN₂O₃S. Обчислено, %: N 6.78; S 7.77.

6-Ізопропіл-3-метил-N-[фенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімін, 2.23а. Вихід 81%, т.пл. 125–125.5°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.02 д (6H, 6-CH<u>Me₂</u>, *J* 16.2 Гц), 2.19 д (3H, 3-Me, *J* 1.2 Гц), 2.94–3.03 м (1H, 6-C<u>H</u>Me₂), 6.35 с (1H, H⁵), 6.59 к (1H, H², *J* 1.2 Гц), 7.43–7.99 м (5H, Ph). Знайдено, %: N 7.00, 7.16; S 7.59, 7.78. С₂₃H₂₂N₂O₃S. Обчислено, %: N 6.89; S 7.89.

6-Ізопропіл-3-метил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4бензохінонмоноімін, 2.23б. Вихід 86%, т.пл. 105–107°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.01 д (6H, 6-CH<u>Me₂</u>, *J* 20.7 Гц), 2.20 д (3H, 3-Me, *J* 0.9 Гц), 2.43 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 2.93–3.02 м (1H, 6-C<u>H</u>Me₂), 6.33 с (1H, H⁵), 6.59 к (1H, H², *J* 1.2 Гц), 7.29– 7.85 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H₄</u>, *J* 8.4 Гц), 7.42–7.79 м (5H, Ph).

6-Ізопропіл-3-метил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4бензохінонмоноімін, 2.23в. Вихід 88%, т.пл. 123.5–124°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.01 д (6H, 6-CH<u>Me₂</u>, *J* 7.7 Гц), 2.22 д (3H, 3-Me, *J* 1.2 Гц), 2.92–3.01 м (1H, 6-C<u>H</u>Me₂), 6.33 с (1H, H⁵), 6.59 к (1H, H², *J* 1.2 Гц), 7.29–7.84 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 8.4 Гц), 7.46–7.79 м (5H, Ph). Знайдено, %: N 5.87, 6.03; S 6.75, 6.94. C₂₅H₂₆ClN₂O₃S. Обчислено, %: N 5.96; S 6.82.

5-Ізопропіл-2-метил-N-[фенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімін, 2.24а. Вихід 79%, т.пл. 122°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), б, м.ч.: 1.26–1.33 д.д (6H, 5-CH<u>Me</u>₂, *J* 15.6 Гц), 1.93 д (3H, 2-Me, *J* 1.2 Гц), 3.17–3.26 м (1H, 5-C<u>H</u>Me₂), 6.41 к (1H, H³, *J* 1.5 Гц), 6.59 с (1H, H⁶), 7.43–7.99 м (10H, 2Ph). Знайдено, %: N 6.87, 7.03; S 7.75, 7.96. С₂₃H₂₂N₂O₃S. Обчислено, %: N 6.89; S 7.89. **5-Ізопропіл-2-метил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4бензохінонмоноімін, 2.24б.** Вихід 87%, т.пл. 85–86°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.27–1.33 д.д (6H, 5-CH<u>Me₂</u>, *J* 5.1 Гц), 1.91 д (3H, 2-Me, *J* 1.2 Гц), 2.42 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 3.18–3.27 м (1H, 5-C<u>H</u>Me₂), 6.37 к (1H, H², *J* 1.5 Гц), 6.58 с (1H, H⁶), 7.29– 7.86 д.д (4H, 4-MeC₆H₄, *J* 8.4 Гц), 7.42–7.79 м (5H, Ph).

5-Ізопропіл-2-метил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4бензохінонмоноімін, 2.24в. Вихід 91 %, т.пл. 140–141°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.27–1.34 д.д (6Н, 5-СН<u>Ме</u>₂, *J* 5.7 Гц), 1.95 д (3Н, 2-Ме, *J* 1.5 Гц), 3.17–3.26 м (1Н, 5-С<u>Н</u>Ме₂), 6.42 к (1Н, Н³, *J* 1.5 Гц), 6.59 с (1Н, Н⁶), 7.44–7.79 м (5Н, Рh), 7.49–7.93 д.д (4Н, 4-СІС₆<u>Н</u>₄, *J* 9.0 Гц). Знайдено, %: N 6.18, 6.32; S 7.25, 7.36. С₂₃Н₂₁СІN₂O₃S. Обчислено, %: N 6.35; S 7.27.

2,6-Диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінон-моноімін, 2.37а. Вихід 88%, т.пл. 169–170°С (172–174°С [39]). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), б, м.ч.: 2.05 с (6H, 2,6-Me), 2,43 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 6.73 уш.с (2H, H^{3,5}), 7.30–7.86 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц), 7.40–7.82 м (5H, Ph).

2,6-Диметил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохинонмоноімін, 2.376. Вихід 84%, т.пл. 175–177°С (175–177°С [39]). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), б, м.ч.: 2.07 с (6H, 2,6-Me), 6.74 с (2H, H^{3,5}), 7.42–7.81 м (5H, Ph), 7.49–7.92 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 8.1 Гц).

3,5-Диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімін, 2.42а. Вихід 79%, т.пл. 131–132°С (122–124°С [39]). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), б, м.ч.: 2.08 с (6Н, 3,5-Ме), 2.43 с (3Н, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 6.49 с (2Н, Н^{2,6}), 7.32–7.86 д.д (4Н, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.1 Гц), 7.44–7.79 м (5Н, Рh).

3,5-Диметил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімін, 2.426. Вихід 82%, т.пл. 173–175°С (175–176°С [39]). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), б, м.ч.: 2.10 с (6Н, 3,5-Ме), 6.51 с (2Н, Н^{2,6}), 7.47–7.78 м (5Н, Рh), 7.48–7.93 д.д (4Н, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 8.4 Гц).

Таблиця Б.2

Продукти хлорування N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімінів 2.25а–в, 2.26а–в, 2.27а–в, 2.38а,б, 2.40а,б, 2.43а,б, 2.45а,б

4-Аміно-2,5-диметил-N-[фенілсульфоніліміно(феніл)метил]-6-хлорфенол, 2.25а. Вихід 85%, т.пл. 210°С. Знайдено, %: Cl 8.49, 8.66; N 6.53, 6.70; S 7.49, 7.75. С₂₁H₁₉ClN₂O₃S. Обчислено, %: Cl 8.54; N 6.75; S 7.73.

4-Аміно-2,5-диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-6хлорфенол, 2.25б. Вихід 77%, т.пл. 213–215°С. Знайдено, %: Cl 8.11, 8.27; N 6.60, 6.77; S 7.25, 7.43. C₂₂H₂₁ClN₂O₃S. Обчислено, %: Cl 8.27; N 6.63; S 7.48.

4-Аміно-2,5-диметил-6-хлор-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.25в. Вихід 60%, т.пл. 232°С. Знайдено, %: Cl 15.67, 15.82; N 6.13, 6.24; S 7.09, 7.25. C₂₁H₁₈Cl₂N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 15.78; N 6.23; S 7.14.

4-Аміно-6-ізопропіл-3-метил-N-[фенілсульфоніліміно(феніл)метил]-2хлорфенол, 2.26а. Вихід 98%, т.пл. 183–184°С. Знайдено, %: Cl 8.11, 8.26; N 6.30, 6.54; S 7.19, 7.38. С₂₃H₂₃ClN₂O₃S. Обчислено, %: Cl 8.00; N 6.32; S 7.24.

4-Аміно-6-ізопропіл-3-метил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-2-хлорфенол, 2.26б. Вихід 96%, т.пл. 172–174°С. Знайдено, %: Cl 7.55, 7.69; N 6.20, 6.47; S 7.13, 7.25. C₂₄H₂₅ClN₂O₃S. Обчислено, %: Cl 7.76; N 6.13; S 7.02.

4-Аміно-6-ізопропіл-3-метил-2-хлор-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.26в. Вихід 89%, т.пл. 176–178°С. Знайдено, %: Cl 14.70, 14.93; N 5.88, 6.12; S 6.75, 6.83. C₂₃H₂₂Cl₂N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 14.85; N 5.87; S 6.72.

4-Аміно-5-ізопропіл-2-метил-N-[фенілсульфоніліміно(феніл)метил]-6хлорфенол, 2.27а. Вихід 88%, т.пл. 168–170°С. Знайдено, %: Cl 7.88, 8.06; N 6.13, 6.35; S 7.42, 7.56. C₂₃H₂₃ClN₂O₃S. Обчислено, %: Cl 8.00; N 6.32; S 7.24.

4-Аміно-5-ізопропіл-2-метил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-6-хлорфенол, 2.27б. Вихід 74%, т.пл. 176–177°С. Знайдено, %: Cl 7.48, 7.66; N 6.00, 6.27; S 7.15, 7.39. C₂₄H₂₅ClN₂O₃S. Обчислено, %: Cl 7.76; N 6.13; S 7.02.

4-Аміно-5-ізопропіл-2-метил-6-хлор-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно-(феніл)метил]фенол 2.27в. Вихід 62%, т.пл. 167–169°С. Знайдено, %: Cl 14.84, 15.06; N 6.02, 6.33; S 6.59, 6.78. C₂₃H₂₂Cl₂N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 14.85; N 5.87; S 6.72.

4-Аміно-2,6-диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-5хлорфенол, 2.43а. Вихід 59%, т.пл. 262°С. Знайдено, %: Cl 8.01, 8.34; N 6.72, 6.95; S 7.15, 7.34. C₂₂H₂₁ClN₂O₃S. Обчислено, %: Cl 8.27; N 6.53; S 7.48.

4-Аміно-2,6-диметил-5-хлор-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.436. Вихід 77%, т.пл. 222–224°С. Знайдено, %: Cl 15.28, 15.43; N 6.09, 6.37; S 7.51, 7.77. С₂₁Н₁₈Cl₂N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 15.78; N 6.23; S 7.14.

4-Аміно-3,5-диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-6хлорфенол, 2.38а. Вихід 66%, т.пл. 280°С. Знайдено, %: Cl 8.31, 8.54; N 6.39, 6.52; S 7.19, 6.48. С₂₂H₂₁ClN₂O₃S. Обчислено, %: Cl 8.27; N 6.53; S 7.48. **4-Аміно-3,5-диметил-6-хлор-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.38б.** Вихід 76%, т.пл. 276–277°С. Знайдено, %: Cl 15.62, 15.79; N 5.98, 6.19; S 7.23, 7.44. C₂₁H₁₈Cl₂N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 15.78; N 6.23; S 7.14.

4-Аміно-2,6-диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-3,5дихлорфенол, 2.45а. Вихід 77%, т.пл. 230–232°С. Знайдено, %: Cl 15.01, 15.22; N 6.08, 6.34; S 6.97, 7.14. C₂₂H₂₀Cl₂N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 15.30; N 6.05; S 6.92.

4-Аміно-2,6-диметил-3,5-дихлор-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.45б. Вихід 68%, т.пл. 268.5–269°С. Знайдено, %: Cl 21.68, 21.83; N 5.49, 5.67; S 6.30, 7.42. C₂₁H₁₇Cl₃N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 21.98; N 5.79; S 6.63.

4-Аміно-**3**,**5**-диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-2,**6**дихлорфенол, **2.40a.** Вихід 71%, т.пл. 293°С. Знайдено, %: Cl 15.02, 15.27; N 6.30, 6.47; S 6.49, 6.68. C₂₂H₂₀Cl₂N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 15.30; N 6.05; S 6.92.

4-Аміно-3,5-диметил-2,6-дихлор-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.40б. Вихід 78%, т.пл. 305–307°С. Знайдено, %: Cl 21.62, 21.80; N 5.37, 5.69; S 6.24, 6.51. С₂₁Н₁₇Cl₃N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 21.98; N 5.79; S 6.63. Хлорзаміщені N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміни 2.31а—в, 2.32а—в, 2.33а—в, 2.39а,б, 2.41а,б, 2.42а,б, 2.44а,б

2,5-Диметил-N-[фенілсульфоніліміно(феніл)метил]-6-хлор-1,4-бензохінонмоноімін, 2.31а. Вихід 96%, т.пл. 173–174°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.14 д (3H, 2-Me, *J* 1.2 Гц), 2.37 с (3H, 5-Me), 6.48 к (1H, H³, *J* 1.8 Гц), 7.43–7.98 м (10H, 2Ph). Знайдено, %: Cl 8.40, 8.56; N 6.43, 6.77; S 7.29, 7.45. C₂₁H₁₇ClN₂O₃S. Обчислено, %: Cl 8.59; N 6.78; S 7.77.

2,5-Диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-6-хлор-1,4бензохінонмоноімін, 2.31б. Вихід 85%, т.пл. 158–160°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.00 д (3H, 2-Me, *J* 1.8 Гц), 2.38 с (3H, 5-Me), 2.43 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 6.45 к (1H, H³, *J* 1.5 Гц), 7.31–7.84 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.1 Гц), 7.42–7.79 м (5H, Ph). Знайдено, %: Cl 8.09, 8.26; N 6.33, 6.57; S 7.29, 7.44. C₂₂H₁₉ClN₂O₃S. Обчислено, %: Cl 8.30; N 6.56; S 7.51.

2,5-Диметил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-6-хлор-1,4бензохінонмоноімін, 2.31в. Вихід 94%, т.пл. 168–170°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.03 д (3H, 2-Me, *J* 1.5 Гц), 2.10 с (3H, 5-Me), 2.40 с (3H, 2-Me), 6.48 к (1H, H³, *J* 1.5 Гц), 7.44–7.78 м (5H, Ph), 7.48–7.92 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц). Знайдено, %: Cl 15.69, 15.82; N 6.30, 6.47; S 7.19, 7.34. C₂₁H₁₆Cl₂N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 15.85; N 6.26; S 7.17.

6-Ізопропіл-3-метил-N-[фенілсульфоніліміно(феніл)метил]-2-хлор-1,4бензохінонмоноімін, 2.32а. Вихід 78%, т.пл. 168.5–170°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.04 д (6H, 6-CH<u>Me₂</u>, *J* 20.4 Гц), 2.35 с (3H, 3-Me), 2.99–3.08 м (1H, 6-C<u>H</u>Me₂), 6.41 с (1H, H⁵), 7.43–7.97 м (10H, 2Ph). Знайдено, %: Cl 7.69, 7.84; N 6.01, 6.35; S 7.29, 7.58. С₂₃H₂₁ClN₂O₃S. Обчислено, %: Cl 8.04; N 6.35; S 7.27.

6-Ізопропіл-3-метил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-2-хлор-1,4-бензохінонмоноімін, 2.32б. Вихід 41%, т.пл. 146–148°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.03 д (6Н, 6-СН<u>Ме</u>₂, *J* 22.8 Гц), 2.36 с (3Н, 3-Ме), 2.43 с (3Н, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 2.96–3.07 м (1Н, 6-С<u>Н</u>Ме₂), 6.39 с (1Н, Н⁵), 7.30–7.84 д.д (4Н, 4-МеС₆<u>Н</u>₄, *J* 8.4 Гц), 7.42–7.79 м (5Н, Рh). Знайдено, %: Cl 7.53, 7.89; N 5.62, 5.84; S 6.91, 7.08. С₂₄Н₂₃ClN₂O₃S. Обчислено, %: Cl 7.79; N 6.16; S 7.05.

6-Ізопропіл-3-метил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-2-хлор-1,4-бензохінонмоноімін, 2.32в. Вихід 53%, т.пл. 141–143°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.05 д (6H, 6-CH<u>Me₂</u>, *J* 18.3 Гц), 2.39 с (3H, 3-Me), 3.00–3.10 м (1H, 6-C<u>H</u>Me₂), 6.41 с (1H, H⁵), 7.44–7.79 м (5H, Ph), 7.47–7.92 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц), Знайдено, %: Cl 14.80, 15.22; N 5.36, 5.74; S 6.81, 6.97. С₂₃H₂₀Cl₂N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 14.92; N 5.89; S 6.75.

5-Ізопропіл-2-метил-N-[фенілсульфоніліміно(феніл)метил]-6-хлор-1,4бензохінонмоноімін, 2.33а. Вихід 78%, т.пл. 128–130°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.52 д (6H, 5-CH<u>Me₂</u>, *J* 7.2 Гц), 1.98 д (3H, 2-Me, *J* 1.2 Гц), 3.72–3.82 м (1H, 5-C<u>H</u>Me₂), 6.42 к (1H, H³, *J* 1.2 Гц), 7.44–8.02 м (10H, 2Ph). Знайдено, %: Cl 7.79, 8.14; N 6.25, 6.49; S 7.53, 7.80. C₂₃H₂₁ClN₂O₃S. Обчислено, %: Cl 8.04; N 6.35; S 7.27. **5-Ізопропіл-2-метил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-6-хлор-1,4-бензохінонмоноімін, 2.336.** Вихід 75%, т.пл. 153–154°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.52 д (6Н, 5-СН<u>Ме</u>₂, *J* 6.9 Гц), 1.96 д (3Н, 2-Ме, *J* 1.2 Гц), 2.43 с (3Н, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 3.72–3.82 м (1Н, 5-С<u>Н</u>Ме₂), 6.38 к (1Н, Н³, *J* 1.2 Гц), 7.31–7.88 д.д (4Н, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 7.8 Гц), 7.43–7.78 м (5Н, Рh). Знайдено, %: Cl 7.51, 7.83; N 6.05, 6.49; S 7.22, 7.53. С₂₄H₂₃ClN₂O₃S. Обчислено, %: Cl 7.79; N 6.16; S 7.05.

5-Ізопропіл-2-метил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-6-хлор-1,4-бензохінонмоноімін, 2.33в. Вихід 72%, т.пл. 159°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.52 д (6H, 5-CH<u>Me₂</u>, *J* 6.9 Гц), 2.00 д (3H, 2-Me, *J* 1.8 Гц), 3.72–3.82 м (1H, 5-C<u>H</u>Me₂), 6.43 к (1H, H³, *J* 1.8 Гц), 7.44–7.77 м (5H, Ph), 7.68–7.88 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 8.4 Гц). Знайдено, %: Cl 14.50, 14.73; N 5.62, 5.81; S 6.79, 6.94. C₂₄H₂₀Cl₂N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 14.92; N 5.89; S 6.75.

2,6-Диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-5-хлор-1,4бензохінонмоноімін, 2.42а. Вихід 56%, т.пл. 194–196°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.99 д (3H, 6-Me, *J* 1.5 Гц), 2.29 с (3H, 2-Me), 2,42 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 6.54 к (1H, H⁵, *J* 1.8 Гц), 7.30–7.87 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.1 Гц), 7.41–7.82 м (5H, Ph). Знайдено, %: Cl 8.32, 8.51; N 6.04, 6.37; S 7.49, 7.63. C₂₂H₁₉ClN₂O₃S. Обчислено, %: Cl 8.30; N 6.56; S 7.51.

2,6-Диметил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-5-хлор-1,4бензохінонмоноімін, 2.426. Вихід 78%, т.пл. 193–195°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.02 д (3H, 6-Me, *J* 1.5 Гц), 2.30 с (3H, 2-Me), 6.56 к (1H, H⁵, *J* 1.8 Гц), 7.42–7.81 м (5H, Ph), 7.50–7.94 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 8.4 Гц). Знайдено, %: Cl 15.60, 15.73; N 6.29, 6.48; S 7.05, 7.32. C₂₁H₁₆Cl₂N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 15.85; N 6.26; S 7.17.

3,5-Диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-6-хлор-1,4бензохінонмоноімін, 2.39а. Вихід 88%, т.пл. 159–160°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.10 д (3H, 3-Me, *J* 0.9 Гц), 2.25 с (3H, 5-Me), 2.44 с (3H, 4-<u>MeC₆H₄</u>), 6.61 к (1H, H², *J* 1.2 Гц), 7.32–7.84 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H₄</u>, *J* 8.4 Гц), 7.44–7.76 м (5H, Ph). Знайдено, %: Cl 8.09, 8.34; N 6.58, 6.71; S 7.51, 7.76. C₂₂H₁₉ClN₂O₃S. Обчислено, %: Cl 8.30; N 6.56; S 7.51.

3,5-Диметил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-6-хлор-1,4бензохінонмоноімін, 2.39б. Вихід 78%, т.пл. 170–171°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.11 д (3H, 3-Me, *J* 1.2 Гц), 2.29 с (3H, 5-Me), 6.63 к (1H, H², *J* 1.2 Гц), 7.45–7.76 м (5H, Ph), 7.67–7.86 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 8.4 Гц). Знайдено, %: Cl 15.69, 15.84; N 6.07, 6.19; S 7.22, 7.43. C₂₁H₁₆Cl₂N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 15.85; N 6.26; S 7.17.

2,6-Диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-3,5-дихлор-1,4бензохінонмоноімін, 2.44а. Вихід 70%, т.пл. 172–173°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.10 с (3H, 2-Me), 2.24 с (3H, 6-Me), 2.42 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 7.29–7.87 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц), 7.42–7.79 м (5H, Ph). Знайдено, %: Cl 15.09, 15.32; N 6.18, 6.47; S 6.51, 6.89. C₂₂H₁₈Cl₂N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 15.37; N 6.07; S 6.95.

2,6-Диметил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-3,5-дихлор-1,4бензохінонмоноімін, 2.44б. Вихід 74%, т.пл. 175–176°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.26 с (6H, 2,6-Me), 7.43–7.79 м (5H, Ph), 7.47–7.91 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 9.0 Гц). Знайдено, %: Cl 22.10, 22.34; N 5.78, 5.91; S 6.73, 6.82. C₂₁H₁₅Cl₃N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 22.08; N 5.81; S 6.66.

3,5-Диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-2,6-дихлор-1,4бензохінонмоноімін, 2.41а. Вихід 53%, т.пл. 216–218°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.26 с (6H, 3,5-Me), 2.44 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 7.32–7.84 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H₄</u>, *J* 8.4 Гц), 7.44–7.76 м (5H, Ph). Знайдено, %: Cl 15.09, 15.32; N 6.18, 6.47; S 6.51, 6.89. С₂₂H₁₈Cl₂N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 15.37; N 6.07; S 6.95.

3,5-Диметил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-2,6-дихлор-1,4бензохінонмоноімін, 2.416. Вихід 81%, т.пл. 218–220°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.29 с (6H, 3,5-Me), 7.46–7.75 м (5H, Ph), 7.69–7.86 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 8.4 Гц). Знайдено, %: Cl 21.87, 22.09; N 5.64, 5.83; S 6.21, 6.49. C₂₁H₁₅Cl₃N₂O₃S. Обчислено, %: Cl 22.08; N 5.81; S 6.66. Продукти гідробромування N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4бензохінонмоноімінів **2.28а–в, 2.29а–в2.30а–в, 2.53а,б, 2.55а,б**

4-Аміно-6-бром-2,5-диметил-N-[фенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.28а. Вихід 63%, т.пл. 210–212°С. Знайдено, %: Вг 17.40, 17.63; N 6.25, 6.41; S 6.58, 6.79. С₂₁Н₁₉ВгN₂O₃S. Обчислено, %: Вг 17.39; N 6.10; S 6.98.

4-Аміно-6-бром-2,5-диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.28б. Вихід 79%, т.пл. 190–191°С. Знайдено, %: Вг 16.53, 16.77; N 5.32, 5.49; S 6.08, 6.31. С₂₂H₂₁BrN₂O₃S. Обчислено, %: Вг 16.88; N 5.92; S 6.77.

4-Аміно-6-бром-2,5-диметил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.28в. Вихід 58%, т.пл. 270–272°С. Знайдено, %: Вг 15.79, 16.03; N 5.44, 5.62; S 6.38, 6.50. С₂₁Н₁₈BrClN₂O₃S. Обчислено, %: Вг 16.18; N 5.67; S 6.49.

4-Аміно-2-бром-6-ізопропіл-3-метил-N-[фенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.29а. Вихід 93%, т.пл. 152–154°С. Знайдено, %: Вг 16.07, 16.29; N 5.42, 5.63; S 6.19, 6.37. С₂₃H₂₃BrN₂O₃S. Обчислено, %: Вг 16.39; N 5.75; S 6.58.

4-Аміно-2-бром-6-ізопропіл-3-метил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.29б. Вихід 84%, т.пл. 156–158°С. Знайдено, %: Br 15.61, 15.84; N 5.67, 5.90; S 6.24, 6.43. С₂₄H₂₅BrN₂O₃S. Обчислено, %: Br 15.94; N 5.59; S 6.39.

4-Аміно-2-бром-6-ізопропіл-3-метил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.29в. Вихід 86%, т.пл. 155–156°С. Знайдено, %: Вг 15.09, 15.31; N 5.42, 5.67; S 6.24, 6.38. С₂₃H₂₂BrClN₂O₃S. Обчислено, %: Вг 15.31; N 5.37; S 6.14.

4-Аміно-6-бром-5-ізопропіл-2-метил-N-[фенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.30а. Вихід 73%, т.пл. 153°С. Знайдено, %: Br 16.44, 16.62; N 5.37, 5.49; S 6.78, 6.90. С₂₃H₂₃BrN₂O₃S. Обчислено, %: Br 16.39; N 5.75; S 6.58.

4-Аміно-6-бром-5-ізопропіл-2-метил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно-(феніл)метил]фенол, **2.30б.** Вихід 70%, т.пл. 147–149°С. Знайдено, %: Br 15.70, 15.83; N 5.41, 5.69; S 6.07, 6.31. С₂₄H₂₅BrN₂O₃S. Обчислено, %: Br 15.94; N 5.59; S 6.39.

4-Аміно-6-бром-5-ізопропіл-2-метил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.30в. Вихід 72%, т.пл. 149.5–150°С. Знайдено, %: Вг 15.42, 15.66; N 5.19, 5.38; S 6.06, 6.27. С₂₃H₂₂BrClN₂O₃S. Обчислено, %: Вг 15.31; N 5.37; S 6.14.

4-Аміно-6-бром-3,5-диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.53а. Вихід 73%, т.пл. 260.5–262°С. Знайдено, %: Br 16.42, 16.70; N 5.89, 6.14 S 6.39, 6.58. С₂₂H₂₁BrN₂O₃S. Обчислено, %: Br 16.88; N 5.92; S 6.77.

4-Аміно-6-бром-3,5-диметил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.53б. Вихід 74%, т.пл. 250–251°С. Знайдено, %: Вr 16.03, 16.29; N 5.75, 5.94; S 6.32, 6.48. С₂₁Н₁₈BrClN₂O₃S. Обчислено, %: Br 16.18; N 5.67; S 6.49.

4-Аміно-2,6-дибром-3,5-диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.55а. Вихід 91%, т.пл. 273–274°С. Знайдено, %: Br 28.73, 28.94; N 5.16, 5.33; S 5.41, 5.60. С₂₂H₂₀Br₂N₂O₃S. Обчислено, %: Br 28.94; N 5.07; S 5.81.

4-Аміно-2,6-дибром-3,5-диметил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]фенол, 2.55б. Вихід 95%, т.пл. 290–291.5°С. Знайдено, %: Br 27.60, 27.82; N 4.53, 4.79; S 5.61, 5.88. C₂₁H₁₇Br₂ClN₂O₃S. Обчислено, %: Br 27.90; N 4.89; S 5.60.

Бромзаміщені N-[арилсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміни 2.34а-в, 2.35а-в, 2.36а-в, 2.54а,б, 2.56а,б

2,5-Диметил-6-бром-N-[фенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімін, 2.34а. Вихід 87%, т.пл. 210.5–212°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.02 д (3H, 2-Me, *J* 1.2 Гц), 2.41 с (3H, 5-Me), 6.47 к (1H, H³, *J* 1.5 Гц), 7.43–7.97 м (10H, 2Ph). Знайдено, %: Br 17.42, 17.69; N 5.33, 5.68; S 7.29, 7.44. C₂₁H₁₇BrN₂O₃S. Обчислено, %: Br 17.47; N 6.13; S 7.01.

2,5-Диметил-6-бром-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімін, 2.34б. Вихід 79%, т.пл. 190–191.5°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.00 д (3H, 2-Me, *J* 1.5 Гц), 2.41 с (3H, 5-Me), 2.43 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 6.43 к (1H, H³, *J* 1.8 Гц), 7.31–7.84 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.1 Гц), 7.43–7.78 м (5H, Ph). Знайдено, %: Br 16.82, 17.04; N 5.69, 5.94; S 6.83, 7.02. C₂₂H₁₉BrN₂O₃S. Обчислено, %: Br 16.95; N 5.94; S 6.80.

2,5-Диметил-6-бром-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4бензохінонмоноімін, 2.34в. Вихід 99%, т.пл. 225.5–227°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.04 д (3H, 2-Me, *J* 1.5 Гц), 2.44 с (3H, 5-Me), 6.47 к (1H, H³, *J* 1.5 Гц), 7.44– 7.78 м (5H, Ph), 7.50–7.92 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.4 Гц), 7.44–7.78 м (5H, Ph). Знайдено, %: Br 16.09, 16.34; N 5.68, 5.92; S 6.33, 6.52. С₂₁H₁₆BrClN₂O₃S. Обчислено, %: Br 16.25; N 5.70; S 6.52.

2-Бром-6-ізопропіл-3-метил-N-[фенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4бензохінонмоноімін, 2.35а. Вихід 85%, т.пл. 157–159°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.04 д (6H, 6-CH<u>Me₂</u>, *J* 10.2 Гц), 2.40 с (3H, 3-Me), 2.99–3.09 м (1H, 6-C<u>H</u>Me₂), 6.40 к (1H, H⁵, *J* 0.9 Гц), 7.43–7.97 м (10H, 2Ph). Знайдено, %: Br 16.58, 16.82; N 5.44, 5.79; S 6.23, 6.50. С₂₃H₂₁BrN₂O₃S. Обчислено, %: Br 16.46; N 5.77; S 6.61.

2-Бром-6-ізопропіл-3-метил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімін, 2.35б. Вихід 91%, т.пл. 136–138°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.03 д (6Н, 6-СН<u>Ме</u>₂, *J* 18.6 Гц), 2.41 с (3Н, 3-Ме), 2.43 с (3Н, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 2.99–3.08 м (1Н, 6-С<u>Н</u>Ме₂), 6.38 к (1Н, Н⁵, *J* 1.2 Гц), 7.31–7.84 д.д (4Н, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.1 Гц), 7.42–7.78 м (5Н, Ph). Знайдено, %: Br 16.12, 16.49; N 5.73, 5.88; S 6.27, 6.59. С₂₄H₂₃BrN₂O₃S. Обчислено, %: Br 16.00; N 5.61; S 6.42.

2-Бром-6-ізопропіл-3-метил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімін, 2.35в. Вихід 95%, т.пл. 157–158°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.04 д (6H, 6-CH<u>Me₂</u>, *J* 10.5 Гц), 2.43 с (3H, 3-Me), 3.01–3.10 м (1H, 6-C<u>H</u>Me₂), 6.40 к (1H, H⁵, *J* 1.2 Гц), 7.43–7.78 м (5H, Ph), 7.50–7.92 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц), Знайдено, %: Br 15.26, 15.49; N 5.27, 5.63; S 6.01, 6.30. C₂₃H₂₀BrClN₂O₃S. Обчислено, %: Br 15.37; N 5.39; S 6.17.

6-Бром-5-ізопропіл-2-метил-N-[фенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4бензохінонмоноімін, 2.36а. Вихід 75%, т.пл. 134–136°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.52–1.56 д.д (6H, 5-CH<u>Me₂</u>, *J* 7.5 Гц), 1.98 д (3H, 2-Me, *J* 1.2 Гц), 3.74–3.84 м (1H, 5С<u>Н</u>Ме₂), 6.40 к (1H, H³, J 0.9 Гц), 7.44–8.02 м (10H, 2Ph). Знайдено, %: Br 16.08, 16.34; N 5.29, 5.50; S 6.71, 6.93. С₂₃H₂₁BrN₂O₃S. Обчислено, %: Br 16.46; N 5.77; S 6.61.

6-Бром-5-ізопропіл-2-метил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімін, 2.36б. Вихід 88%, т.пл. 94°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.52–1.56 д.д (6Н, 5-CH<u>Me₂</u>, *J* 9.6 Гц), 1.96 д (3Н, 2-Ме, *J* 1.2 Гц), 2.42 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 3.74–3.83 м (1H, 5-C<u>H</u>Me₂), 6.38 к (1H, H³, *J* 1.2 Гц), 7.43–7.78 м (5H, Ph), 7.47–7.88 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H₄</u>, *J* 8.1 Гц). Знайдено, %: Br 15.87, 16.04; N 5.39, 5.62; S 6.37, 6.50. С₂₄H₂₃BrN₂O₃S. Обчислено, %: Br 16.00; N 5.61; S 6.42.

6-Бром-5-ізопропіл-2-метил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімін, 2.36в. Вихід 79%, т.пл. 132–133°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.47–1.51 д.д (6Н, 5-СН<u>Ме</u>₂, *J* 10.5 Гц), 2.00 д (3Н, 2-Ме, *J* 1.6 Гц), 3.73–3.84 м (1Н, 5-С<u>Н</u>Ме₂), 6.42 к (1Н, Н³, *J* 1.5 Гц), 7.44–7.77 м (5Н, Рh), 7.49–7.94 д.д (4Н, 4-СІС₆<u>Н</u>₄, *J* 8.1 Гц). Знайдено, %: Br 14.92, 15.20; N 5.37, 5.64; S 6.11, 6.38. С₂₃Н₂₀BrClN₂O₃S. Обчислено, %: Br 15.37; N 5.39; S 6.17.

6-Бром-3,5-диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноімін, 2.54а. Вихід 83%, т.пл. 188–189°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.09 д (3H, 3-Me, *J* 1.2 Гц), 2.30 с (3H, 5-Me), 2.44 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 6.65 к (1H, H², *J* 1.2 Гц), 7.32–7.85 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц), 7.44–7.77 м (5H, Ph). Знайдено, %: Br 16.89, 17.14; N 5.83, 6.02; S 6.59, 6.84. C₂₂H₁₉BrN₂O₃S. Обчислено, %: Br 16.95; N 5.94; S 6.80.

6-Бром-3,5-диметил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4бензохінонмоноімін, 2.54б. Вихід 93%, т.пл. 208–209.5°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.10 д (3H, 3-Me, *J* 1.2 Гц), 2.31 с (3H, 5-Me), 6.63 к (1H, H², *J* 1.2 Гц), 7.45– 7.76 м (5H, Ph), 7.66–7.85 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 9.0 Гц). Знайдено, %: Br 15.90, 16.24; N 5.71, 5.89; S 6.23, 6.40. C₂₁H₁₆BrClN₂O₃S. Обчислено, %: Br 16.25; N 5.70; S 6.52.

2,6-Дибром-3,5-диметил-N-[4-метилфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4бензохінонмоноімін, 2.56а. Вихід 79%, т.пл. 234–236°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.30 с (6H, 3,5-Me), 2.44 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 7.32–7.84 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H₄</u>, *J* 8.4 Гц), 7.44–7.76 м (5H, Ph). Знайдено, %: Br 29.09, 29.34; N 5.17, 5.48; S 5.93, 6.11. С₂₂H₁₈Br₂N₂O₃S. Обчислено, %: Br 29.04; N 5.09; S 5.83.

2,6-Дибром-3,5-диметил-N-[4-хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4бензохінонмоноімін, 2.56б. Вихід 84%, т.пл. 238–240°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.34 с (6H, 3,5-Me), 7.46–7.76 м (5H, Ph), 7.52–7.92 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 8.4 Гц). Знайдено, %: Br 28.17, 28.39; N 4.75, 4.93; S 5.61, 5.80. C₂₁H₁₅Br₂ClN₂O₃S. Обчислено, %: Br 28.00; N 4.91; S 5.62.

Таблиця Б.6

N-Ацетил(ароїл)-1,4-амінофеноли 2.67а,в-е, 2.70б-е, 2,72в-е, 2.83а-в

4-Аміно-N-ацетил-3-хлорфенол, 2.67а. Вихід 35%, т.пл. 123–124°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.01 с (3Н, Ме), 6.69–6.72 д.д (1Н, Н⁶, *J* 2.4 Гц), 6.84 д (1Н, Н², *J*_{2,6} 1.5 Гц), 7.29 д (1Н, Н⁵, *J*_{5,6} 8.4 Гц), 9.32 с (1Н, ОН), 9.78 с (1Н, NН). Знайдено, %: С 51.75, 51.93; Н 4.28, 4.40; СІ 18.99, 19.16; N 7.54, 7.90. С₈Н₈СІNO₂. Обчислено, %: С 51.77; Н 4.34; СІ 19.10; N 7.55.

4-Аміно-N-(4-метилбензоїл)-3-хлорфенол, 2.67в. Вихід 48%, т.пл. 213–214.5°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.38 с (3Н, Ме), 6.76–6.79 д.д (1Н, Н⁶, *J* 2.1 Гц), 6.92 к (1Н, H², *J* 2.7 Гц), 7.28 д (1Н, Н⁵, *J*_{5,6} 7.8 Гц), 7.04–7.96 д.д (4Н, 4-МеС₆<u>Н</u>₄, *J* 7.8 Гц), 9.77 с (1Н, ОН), 9.89 с (1Н, NН). Знайдено, %: С 64.23, 64.57; Н 4.31, 4.68; Cl 13.49, 13.70; N 5.29, 5.62. С₁₄Н₁₂ClNO₂. Обчислено, %: С 64.25; Н 4.62; Cl 13.55; N 5.35.

4-Аміно-N-бензоїл-3-хлорфенол, 2.67г. Вихід 44%, т.пл. 195–197°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 6.77–6.81 д.д (1Н, Н⁶, *J* 2.1 Гц), 6.93 к (1Н, Н², *J* 2.4 Гц), 7.31 д (1Н, Н⁵, *J*_{5,6} 9.0 Гц), 7.49–7.99 м (5Н, Рh), 9.86 с (1Н, ОН), 9.91 с (1Н, NH). Знайдено, %: С 63.07, 63.51; Н 4.09, 4.28; СІ 14.16, 14.37; N 5.62, 580. С₁₃Н₁₀СІNО₂. Обчислено, %: С 63.04; Н 4.07; СІ14.31; N 5.66.

4-Аміно-N-(4-хлорбензоїл)-3-хлорфенол, 2.67д. Вихід 52%, т.пл. 204–205°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 6.77–6.80 д.д (1Н, Н⁶, *J* 2.4 Гц), 6.93 к (1Н, Н², *J* 2.4 Гц), 7.29 д (1Н, Н⁵, *J* 9.0 Гц), 7.60–7.99 д.д (4Н, 4-СІС₆<u>Н</u>₄, *J* 8.4 Гц), 9.94 с (1Н, ОН), 9.98 с (1Н, NH). Знайдено, %: С 55.47, 55.68; Н 3.20, 3.49; СІ 25.07, 25.19; N 4.68, 4.90. С₁₃Н₉Cl₂NO₂. Обчислено, %: С 55.34; Н 3.22; СІ 25.13; N 4.96.

4-Аміно-N-(4-нітробензоїл)-3-хлорфенол, 2.67е. Вихід 44%, т.пл. 224–226°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 6.78–6.82 д.д (1Н, Н⁶, *J* 2.1 Гц), 6.94 к (1Н, Н², *J* 2.4 Гц), 7.32 д (1Н, Н⁵, *J*_{5,6} 8.7 Гц), 8.19–8.38 д.д (4Н, 4-NO₂C₆<u>H</u>₄, *J* 9.0 Гц), 9.98 с (1Н, ОН), 10.25 с (1Н, NН). Знайдено, %: С 53.29, 53.41; Н 3.12, 3.60; СІ 12.17, 12.48; N 9.34, 9.50. С₁₃Н₉СІN₂O₄. Обчислено, %: С 53.35; Н 3.10; СІ 12.11; N 9.57.

4-Аміно-2-метил-N-(4-метоксибензоїл)фенол, 2.706. Вихід 83%, т.пл. 192– 194°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.12 с (3H, 2-Me), 3.83 с (3H, MeO), 6.74 д (1H, H⁶, *J* 8.7 Гц), 7.33–7.36 д.д (1H, H⁵, *J* 9.0 Гц), 7.42 к (1H, H³, *J* 1.2 Гц), 7.04–7.94 д.д (4H, 4-MeOC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц), 9.18 с (1H, OH), 9.80 с (1H, NH). Знайдено, %: С 70.11, 70.34; H 5.86, 6.22; N 5.42, 5.79. С₁₅H₁₅NO₃. Обчислено, %: С 70.02; H 5.88; N 5.44.

4-Аміно-2-метил-N-(4-метилбензоїл)фенол, 2.70в. Вихід 86%, т.пл. 228.5–230°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.16 с (3H, 2-Me), 2.42 с (3H, Me), 6.70 д (1H, H⁶, *J* 8.7 Гц), 7.31–7.35 д.д (1H, H⁵, *J* 8.7 Гц), 7.41 к (1H, H³, *J* 1.5 Гц), 7.04–7.96 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 9.0 Гц), 8.81 с (1H, OH), 9.65 с (1H, NH). Знайдено, %: С 74.55, 74.82; Н 6.31, 6.49; N 5.80, 6.16. С₁₅H₁₅NO₂. Обчислено, %: С 74.67; Н 6.27; N 5.81.

4-Аміно-N-бензоїл-2-метилфенол, 2.70г. Вихід 82%, т.пл. 203–204°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.13 с (3H, 2-Me), 6.74 д (1H, H⁶, *J* 8.4 Гц), 7.35–7.38 д.д

(1H, H⁵, *J* 9.0 Гц), 7.44 к (1H, H³, *J* 1.2 Гц), 7.48–7.94 м (5H, Ph), 9.16 с (1H, OH), 9.96 с (1H, NH). Знайдено, %: С 73.92, 74.35; Н 5.68, 5.91; N 6.18, 6.44. С₁₄H₁₃NO₂. Обчислено, %: С 73.99; Н 5.77; N 6.16.

4-Аміно-2-метил-N-(4-бромбензоїл)фенол, 2.70д. Вихід 81%, т.пл. 208.5–210°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.14 с (3H, 2-Me), 6.71 д (1H, H⁶, J 9.0 Гц), 7.29–7.33 д.д (1H, H⁵, J 8.7 Гц), 7.39 к (1H, H³, J 1.2 Гц), 7.64–7.91 д.д (4H, 4-BrC₆<u>H</u>₄, J 9.0 Гц), 8.88 с (1H, OH), 9.82 с (1H, NH). Знайдено, %: С 54.67, 54.82; Н 3.90, 4.21; N 4.67, 4.88. С₁₄H₁₂BrNO₂. Обчислено, %: С 54.92; Н 3.95; N 4.58.

4-Аміно-2-метил-N-(4-нітробензоїл)фенол, 2.70е. Вихід 78%, т.пл. 262–263.5°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.13 с (3H, 2-Me), 6.76 д (1H, H⁶, *J* 8.7 Гц), 7.36–7.39 д.д (1H, H⁵, *J* 9.0 Гц), 7.45 к (1H, H³, *J* 1.5 Гц), 8.16–8.35 д.д (4H, 4-NO₂C₆<u>H</u>₄, *J* 9.0 Гц), 9.22 с (1H, OH), 10.27 с (1H, NH). Знайдено, %: С 61.80, 62.05; H 4.39, 4.57; N 10.18, 10.43. С₁₄H₁₂N₂O₄. Обчислено, %: С 61.76; H 4.44; N 10.29.

4-Аміно-3-метил-N-(4-метилбензоїл)фенол, 2.72в. Вихід 75%, т.пл. 208–210°С. Знайдено, %: С 74.58, 74.90; Н 6.23, 6.51; N 5.53, 5.89. С₁₅Н₁₅NO₂. Обчислено, %: С 74.67; Н 6.27; N 5.81.

4-Аміно-N-бензоїл-3-метилфенол, 2.72г. Вихід 89%, т.пл. 202–204°С. Знайдено, %: С 74.03, 74.29; Н 5.68, 5.91; N 6.14, 6.32. С₁₄Н₁₃NO₂. Обчислено, %: С 73.99; Н 5.77; N 6.16.

4-Аміно-3-метил-N-(4-хлорбензоїл)фенол, 2.72д. Вихід 85%, т.пл. 203–204°С. Знайдено, %: С 64.09, 64.28; Н 4.53, 4.79; N 5.38, 5.61. С₁₄H₁₂ClNO₂. Обчислено, %: С 64.25; Н 4.62; N 5.35.

4-Аміно-3-метил-N-(4-нітробензоїл)фенол, 2.72е. Вихід 68%, т.пл. 236–238°С. Знайдено, %: С 61.66, 61.90; Н 4.28, 4.53; N 10.27, 10.54. С₁₄H₁₂N₂O₄. Обчислено, %: С 61.76; Н 4.44; N 10.29.

N-Ацетил-4-аміно-2,5-диметилфенол, 2.83а. Вихід 30%, т.пл. 174–176°С. Знайдено, %: С 67.10, 67.32; Н 7.14, 7.50; N 7.62, 7.89. С₁₀Н₁₃NO₂. Обчислено, %: С 67.02; Н 7.31; N 7.82.

4-Аміно-N-ацетил-6-ізопропіл-3-метилфенол, 2.836. Вихід 43%, т.пл. 177–178°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 1.12 д (6Н, 6-СН<u>Ме</u>₂, *J* 6.6 Гц), 1.97 с (3Н, 3-Ме), 2.02 с (3Н, МеСО), 3.07–3.17 м (1Н, 6-С<u>Н</u>Ме₂), 6.58 с (1Н, Н⁵), 6.92 с (1Н, Н²), 9.04 с (1Н, NH), 9.06 с (1Н, ОН). Знайдено, %: С 69.44, 69.71; Н 8.28, 8.53; N 6.70, 6.22. С₁₂Н₁₇NO₂. Обчислено, %: С 69.54; Н 8.27; N 6.76.

4-Аміно-N-ацетил-5-ізопропіл-2-метилфенол, 2.83в. Вихід 37%, т.пл. 180°С. Знайдено, %: С 69.54, 69.83; Н 8.12, 8.57; N 6.70, 6.94. С₁₂Н₁₇NO₂. Обчислено, %: С 69.54; Н 8.27; N 6.76.

497

Таблиця Б.7

N-Ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноіміни 2.71д,е, 2.73а-е, 2.84а-в

N-(4-Бромбензоїл)-2-метил-1,4-бензохінонмоноімін, 2.71д. Вихід 79%, т.пл. 118–120°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.04 д (3H, 2-Me, *J* 1.2 Гц), 6.66 д (1H, H⁶, *J* 9.9 Гц), 6.85 к (1H, H³, *J* 1.2 Гц), 7.02–7.06 д.д (1H, H⁵, *J* 9.9 Гц), 7.63–7.80 д.д (4H, 4-BrC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц). Знайдено, %: С 55.14, 55.38; Н 3.27, 3.50; N 4.61, 4.89. С₁₄H₁₀BrNO₂. Обчислено, %: С 55.29; Н 3.31; N 4.61.

2-Метил-N-(4-нітробензоїл)-1,4-бензохінонмоноімін, 2.71е. Вихід 79%, т.пл. 118–120°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.06 д (3H, 2-Me, *J* 1.5 Гц), 6.70 д (1H, H⁶, *J* 9.9 Гц), 6.87 к (1H, H³, *J* 1.2 Гц), 7.05–7.08 д.д (1H, H⁵, *J* 9.6 Гц), 8.12–8.34 д.д (4H, 4-BrC₆<u>H</u>₄, *J* 9.0 Гц). Знайдено, %: С 62.08, 62.34; Н 3.55, 3.89; N 10.17, 10.40. С₁₄H₁₀N₂O₄. Обчислено, %: С 62.22; Н 3.73; N 10.37.

N-Ацетил-3-метил-1,4-бензохінонмоноімін, 2.73а. Вихід 61%, т.пл. 118–120°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.16 д (3H, 3-Me, *J* 1.5 Гц), 2.31 с (3H, MeCO), 6.50–6.51 д.д (1H, H⁶, *J* 1.2 Гц), 6.54 к (1H, H², *J* 1.5 Гц), 6.86 д (1H, H⁵, *J* 9.0 Гц), 3найдено, %: С 66.08, 66.34; Н 5.55, 5.89; N 8.17, 8.40. С₉Н₉NO₂. Обчислено, %: С 66.25; Н 5.56; N 8.58.

3-Метил-N-(4-метоксибензоїл)-1,4-бензохінонмоноімін, 2.736. Вихід 83%, т.пл. 104–106°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.29 д (3Н, 3-Ме, *J* 1.2 Гц), 3.88 с (3Н, MeO), 6.45–6.48 д.д (1Н, Н⁶, *J* 9.9 Гц), 6.60 к (1Н, H², *J* 1.5 Гц), 6.87 д (1Н, Н⁵, *J*_{5,6} 9.6 Гц), 6.96–7.84 д.д (4Н, 4-МеОС₆<u>Н</u>₄, *J* 8.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃), δ, м.ч.: 17.6 (3-Ме), 55.5 (OMe), 114.0 (C³, C⁵), 124.5 (C^{1'}), 131.2 (C⁵), 131.6 (C^{2'}, C^{6'}), 132.5 (C²), 134.0 (C⁶), 148.0 (C³), 157.1 (C⁴), 164.2 (C^{4'}), 179.3 (C=O), 186.6 (C¹). Знайдено, %: С 70.42, 70.61; Н 5.09, 5.37; N 5.33, 5.68. С₁₅Н₁₃NO₃. Обчислено, %: С 70.58; Н 5.13; N 5.49.

3-Метил-N-(4-метилбензоїл)-1,4-бензохінонмоноімін, 2.73в. Вихід 81%, т.пл. 88–89°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.30 д (3Н, 3-Ме, *J* 1.5 Гц), 2.44 с (3Н, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 6.44–6.48 д.д (1Н, Н⁶, *J* 10.2 Гц), 6.61 к (1Н, H², *J* 2.1 Гц), 6.85 д (1Н, Н⁵, *J*_{5,6} 10.2 Гц), 7.28–7.78 д.д (4Н, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃), δ, м.ч.: 17.6 (3-Me), 21.7 (<u>Me</u>C₆H₄), 129.3 (C^{1'}), 129.4 (C^{3'}, C^{5'}), 129.5 (C^{2'}, C^{6'}), 131.1 (C⁵), 132.5 (C²), 134.1 (C⁶), 145.0 (C^{4'}), 147.8 (C³), 157.0 (C⁴), 179.7 (C=O), 186.5 (C¹). Знайдено, %: С 74.92, 75.30; Н 5.61, 5.84; N 5.80, 6.19. С₁₅Н₁₃NO₂. Обчислено, %: С 75.30; Н 5.48; N 5.85.

3-Метил-N-бензоїл-1,4-бензохінонмоноімін, 2.73г. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.31 д (3H, 3-Me, *J* 1.5 Гц), 6.46–6.49 д.д (1H, H⁶, *J* 9.0 Гц), 6.61 к (1H, H², *J* 1.2 Гц), 6.87 д (1H, H⁵, *J*_{5.6} 10.2 Гц), 7.48–7.90 м (5H, Ph).

3-Метил-N-(4-хлорбензоїл)-1,4-бензохінонмоноімін, 2.73д. Вихід 83%, т.пл. 102–104°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.29 д (3Н, 3-Ме, *J* 1.2 Гц), 6.47–6.51 д.д (1Н, Н⁶, *J* 10.6 Гц), 6.62 к (1Н, Н², *J* 1.5 Гц), 6.86 д (1Н, Н⁵, *J*_{5,6} 10.2 Гц), 7,48–7.85 д.д (4Н, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃), δ, м.ч.: 17.7 (3-Ме), 129.2 (C^{3'},C⁵'),

130.4 (С^{1'}), 130.7 (С^{2'},С^{6'}), 131.0 (С⁵), 132.8 (С²), 134.4 (С⁶), 140.5 (С^{4'}), 147.6 (С³), 157.7 (С⁴), 178.7 (С=О), 186.4 (С¹). Знайдено, %: С 56.91, 57.18; Н 3.26, 3.49; N 4.72, 4.99. С₁₄Н₉Cl₂NO₂. Обчислено, %: С 57.17; Н 3.08; Сl 24.11; N 4.76.

3-Метил-N-(4-нітробензоїл)-1,4-бензохінонмоноімін, 2.73е. Вихід 92%, т.пл. 172–173°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.32 д (3Н, 3-Ме, *J* 0.9 Гц), 6.52–6.55 д.д (1Н, Н⁶, *J* 9.0 Гц), 6.65 к (1Н, Н², *J* 1.2 Гц), 6.89 д (1Н, Н⁵, *J*_{5,6} 10.2 Гц), 8.10–8.35 д.д (4H, 4-NO₂C₆<u>H</u>₄, *J* 2.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃), δ, м.ч.: 17.7 (3-Ме), 124.0 (C^{3'}, C^{5'}), 130.5 (C^{2'}, C^{6'}), 130.8 (C⁵), 133.2 (C²), 134.9 (C⁶), 137.1 (C^{1'}), 147.4 (C³), 150.8 (C^{4'}), 158.6 (C⁴), 177.6 (C=O), 186.3 (C¹). Знайдено, %: C 62.21, 62.45; H,3.68, 3.91; N 10.44, 10.68. С₁₄H₁₀N₂O₄. Обчислено, %: C 62.22; H 3.73; N 10.37.

N-ацетил-2,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімін, 2.84а. Вихід 65%, т.пл. 64– 65°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.00 д (3Н, 2-Ме, *J* 1.2 Гц), 2.13 д (3Н, 5-Ме, *J* 1.5 Гц), 2.31 с (3Н, MeCO), 6.53 к (1Н, H³, *J* 1.2 Гц), 6.66 к (1Н, H⁵, *J* 1.5 Гц). Знайдено, %: С 67.43, 67.70; Н 6.09, 6.35; N 7.98, 8.22. С₁₀Н₁₁NO₂. Обчислено, %: С 67.78; Н 6.26; N 7.90.

N-ацетил-6-ізопропіл-3-метил-1,4-бензохінонмоноімін, 2.84б. Вихід 80%, т.пл. 26–27°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.10 д (6Н, 6-CH<u>Me₂</u>, *J* 5.7 Гц), 2.13 уш.с (3Н, 3-Me), 2.32 уш.с (3Н, MeCO), 3.01–3.09 м (1Н, 6-C<u>H</u>Me₂), 6.51 с (1Н, H²), 6.54 с (1Н, Н⁵). Знайдено, %: С 70.09, 70.25; Н 7.34, 7.62; N 6.89, 7.16. C₁₂H₁₅NO₂. Обчислено, %: С 70.22; Н 7.37; N 6.82.

N-ацетил-5-ізопропіл-2-метил-1,4-бензохінонмоноімін, 2.84в. Вихід 95%, т.пл. 72–73°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.19 д (6Н, 5-CH<u>Me₂</u>, *J* 7.2 Гц), 2.01 д (3H, 2-Me, *J* 1.5 Гц), 2.31 с (3H, MeCO), 3.14–3.23 м (1H, 5-C<u>H</u>Me₂), 6.49 уш.с (1H, H⁶), 6.67 к (1H, H³, *J* 1.2 Гц). Знайдено, %: С 70.04, 70.35; Н 7.42, 7.61; N 6.99, 7.36. С₁₂H₁₅NO₂. Обчислено, %: С 70.22; Н 7.37; N 6.82.

500

Продукти гідрохлорування N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів 2.74а-е, 2.78а-е, 2.80а-е, 2.85а-в

4-Аміно-N-ацетил-2-хлорфенол, 2.66а. Вихід 47%, т.пл. 140–141°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 1.99 с (3Н, Ме), 6.89 д (1Н, Н⁶, *J*_{5,6} 8.7 Гц), 7.20–7.23 д.д (1Н, Н⁵, *J*_{3,5} 1.2 Гц), 7.68 д (1Н, Н³, *J* 2.7 Гц), 9.82 с (1Н, ОН), 9.85 с (1Н, NН). Знайдено, %: С 51.63, 51.84; Н 4.32, 4.60; СІ 19.11, 19.45; N 7.69, 7.92. С₈Н₈СІNO₂. Обчислено, %: С 51.77; Н 4.34; СІ 19.10; N 7.55.

4-Аміно-N-(4-метоксибензоїл)-2-хлорфенол, 2.66б. Вихід 78%, т.пл. 228–229°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 3.84 с (3H, MeO), 6.95 д (1H, H⁶, *J*_{5,6} 8.7 Гц), 7.03–7.96 д.д (4H, 4-MeOC₆<u>H</u>₄, *J* 9.0 Гц), 7.48–7.51 д.д (1H, H⁵, *J*_{3,5} 2.1 Гц), 7.83 д (1H, H³, *J* 2.4 Гц), 9.94 уш.с (1H, OH), 9.99 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.ч.: 55.4 (OMe), 113.6 (C^{3′}, C^{5′}), 116.4 (C⁶), 119.1 (C²), 120.6 (C⁵), 122.1 (C³), 126.9 (C^{1′}), 129.6 (C^{2′}, C^{6′}), 131.9 (C⁴), 149.3 (C¹), 161.9 (C^{4′}), 164.7 (С=О). Знайдено, %: С 60.21, 60.49; H 4.42, 4.75; Cl 12.62, 12.94; N 5.10, 5.48. С₁₄H₁₂ClNO₃. Обчислено, %: С 60.55; H 4.36; Cl 12.77; N 5.04.

4-Аміно-N-(4-метилбензоїл)-2-хлорфенол, 2.66в. Вихід 76%, т.пл. 217-218°С. Спектр ЯМР ¹H , (ДМСО-d₆) δ, м.ч.: 2.38 с (3H, Me), 6.95 д (1H, H⁶, *J* 8.7 Гц), 7.31– 7.87 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.1 Гц), 7.48–7.52 д.д (1H, H⁵, *J*_{5,6} 9.0 Гц), 7.84 д (1H, H³, *J*_{3,5} 2,7 Гц), 9.97 с (1H, OH), 10.07 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.ч.: 21.0 (<u>Me</u>C₆H₄), 116.4 (C⁶), 119.0 (C²), 120.5 (C⁵), 122.0 (C³), 127.6 (C^{3'}, C^{5'}), 128.9 (C^{2'}, C^{6'}), 131.7 (C⁴), 132.0 (C^{1'}), 141.5 (C^{4'}), 149.3 (C¹), 165.0 (С=О). Знайдено, %: С 64.38, 6.51; H 4.07, 4.39; Cl 13.50, 13.72; N 5.31, 5.66. C₁₄H₁₂ClNO₂. Обчислено, %: С 64.25; H 4.62; Cl 13.55; N 5.35.

4-Аміно-N-бензоїл-2-хлорфенол, 2.66г. Вихід 72%, т.пл. 177–178°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 6.95 д (1Н, Н⁶, *J* 9.0 Гц), 7.48–7.52 д.д (1Н, Н⁵, *J*_{5,6} 8.7 Гц), 7.49–7.94 м (5Н, Рh), 7.85 д (1Н, Н³, *J*_{3,5} 2.4 Гц), 9.95 с (1Н, ОН), 10.14 с (1Н, NH). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.ч.: 116.4 (С⁶), 119.1 (С²), 120.6 (С⁵), 122.0 (С³), 127.6 (С^{3'}, С^{5'}), 128.4 (С^{2'}, С^{6'}), 131.5 (С^{4'}), 131.6 (С^{1'}), 134.9 (С⁴), 149.4 (С¹), 165.2 (С=О). Знайдено, %: С 62.85, 63.04; Н 4.15, 4.37; СІ 14.30, 14.58; N 5.69, 5.81. С₁₃Н₁₀СІNО₂. Обчислено, %: С 63.04; Н 4.07; СІ 14.31; N 5.66.

4-Аміно-N-(4-хлорбензоїл)-2-хлорфенол, 2.66д. Вихід 59%, т.пл. 190–191°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), б, м.ч.: 6.96 д (1Н, Н⁶, *J* 9.0 Гц), 7.30–7.97 д.д (4Н, 4-СІС₆<u>Н</u>₄, *J* 8.7 Гц), 7.48–7.52 д.д (1Н, Н⁵, *J*_{5,6} 9.0 Гц), 7.84 д (1Н, Н³, *J*_{3,5} 2,4 Гц), 10.10 с (1Н, ОН), 10.24 с (1Н, NН). Знайдено, %: С 55.33, 55.61; Н 3.20, 3.48; СІ 25.17, 25.39; N 4.95, 5.18. С₁₃Н₉Cl₂NO₂. Обчислено, %: С 55.34; Н 3.22; С, 25.13; N 4.96.

4-Аміно-N-(4-нітробензоїл)-2-хлорфенол, 2.66е. Вихід 42%, т.пл. 244–246°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), б, м.ч.: 6.96 д (1Н, Н⁶, *J* 8.4 Гц), 7.50–7.53 д.д (1Н, Н⁵, *J*_{5,6} 9.0 Гц), 7.86 д (1Н, Н³, *J*_{3,5} 2,7 Гц), 8.17–8.37 д.д (4Н, 4-NO₂C₆<u>H</u>₄, *J* 9.0 Гц), 10.08 с (1H, OH), 10.47 с (1H, NH). Знайдено, %: С 53.40, 53.71; Н 3.02, 3.48; Cl 12.16, 12.57; N 9.62, 9.85. С₁₃Н₉ClN₂O₄. Обчислено, %: С 53.35; Н 3.10; Cl 12.11; N 9.57.

4-Аміно-N-ацетил-2-метил-6-хлорфенол, 2.74а. Вихід 69%, т.пл. 98–100°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.00 с (3Н, 2-Ме), 2.17 с (3Н, МеСО), 7.17 к (1Н, H³, *J* 2.1 Гц), 7.57 к (1Н, H⁵, *J* 2.1 Гц), 8.34 с (1Н, NН), 9.91 с (1Н, ОН). Знайдено, %: С 53.48, 53.79; Н 4.88, 5.12; СІ 17.35, 17.66; N 7.09, 7.34. С₉Н₁₀СІNO₂. Обчислено, %: С 54.15; Н 5.05; СІ 17.76; N 7.02.

4-Аміно-2-метил-N-(4-метоксибензоїл)-6-хлорфенол, 2.746. Вихід 92%, т.пл. 166–168°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.21 с (3H, 2-Me), 3.84 с (3H, MeO), 7.05–7.94 д.д (4H, 4-MeOC₆<u>H</u>₄, *J* 9.0 Гц), 7.43 д (1H, H³, *J* 2.1 Гц), 7.72 д (1H, H⁵, *J* 2.4 Гц), 8.33 с (1H, NH), 9.97 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.ч.: 17.1 (2-Me), 55.4 (OMe), 113.6 (C^{3'},C^{5'}), 119.1 (C⁵), 120.1 (C⁶), 121.8 (C³), 126.8 (C^{1'}), 126.9 (C²), 129.5 (C^{2'},C^{6'}), 131.8 (C⁴), 146.9 (C¹), 161.9 (C^{4'}), 164.6 (С=О). Знайдено, %: С 61.48, 61.59; Н 4.80, 4.92; СІ 12.35, 12.67; N 4.88, 5.03. С₁₅H₁₄CINO₃. Обчислено, %: С 61.76; H 4.84; СІ 12.15; N 4.80.

4-Аміно-2-метил-N-(4-метилбензоїл)-6-хлорфенол, 2.74в. Вихід 69%, т.пл. 156–158°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.21 с (3H, 2-Me), 2.38 с (3H, 4-<u>MeC₆H₄), 7.32–7.85</u> д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.1 Гц), 7.43 д (1H, H³, *J* 2.1 Гц), 7.71 д (1H, H⁵, *J* 2.4 Гц), 8.33 с (1H, NH), 10.03 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.ч.: 17.1 (2-Me), 21.0 (<u>Me</u>C₆H₄), 119.2 (C³), 120.2 (C⁶), 121.8 (C⁵), 126.9 (C²), 127.6 (C^{3'}, C^{5'}), 128.9 (C^{2'}, C^{6'}), 131.7 (C⁴), 132.0 (C^{1'}), 141.5 (C^{4'}), 147.0 (C¹), 165.0 (С=О). Знайдено, %: С 65.58, 65.71; H 5.08, 5.49; Cl 12.94, 13.34; N 5.12, 5.60. C₁₅H₁₄ClNO₂. Обчислено, %: C 65.34; H 5.12; Cl 12.86; N 5.08.

4-Аміно-N-бензоїл-2-метил-6-хлорфенол, 2.74г. Вихід 87%, т.пл. 184–186°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.21 с (3Н, 2-Ме), 7.43 д (1Н, Н³, *J* 2.4 Гц), 7.49– 7.94 м (5Н, Ph), 7.72 д (1Н, Н⁵, *J* 2.7 Гц), 8.96 уш.с (1Н, NН), 10.11 с (1Н, ОН). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.ч.: 17.1 (2-Ме), 119.2 (С³), 120.2 (С⁶), 121.8 (С⁵), 127.0 (С²), 127.6 (С^{3'}, С^{5'}), 128.4 (С^{2'}, С^{6'}), 131.5 (С^{4'}), 131.6 (С⁴), 135.0 (С^{1'}), 147.1 (С¹), 165.3 (С=О). Знайдено, %: С 64.08, 64.32; Н 4.65, 4.79; СІ 13.50, 13.82; N 5.30, 5.66. С₁₄Н₁₂СІNО₂. Обчислено, %: С 64.25; Н 4.62; СІ 13.55; N 5.35.

4-Аміно-N-(4-бромбензоїл)-2-метил-6-хлорфенол, 2.74д. Вихід 84%, т.пл. 160–162°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.21 с (3H, 2-Me), 7.42 д (1H, H³, *J* 1.8 Гц), 7.70 д (1H, H⁵, *J* 2.4 Гц), 7.74–7.90 д.д (4H, 4-BrC₆<u>H</u>₄, *J* 8.4 Гц), 8.32 с (1H, NH), 10.18 с (1H, OH). Знайдено, %: С 49.58, 49.72; Н 3.22, 3.61; СІ 10.35, 10.76; N 4.08, 4.29. С₁₄H₁₁BrClNO₂. Обчислено, %: С 49.37; Н 3.26; СІ 10.41; N 4.11.

4-Аміно-2-метил-N-(4-нітробензоїл)-6-хлорфенол, 2.74е. Вихід 51%, т.пл. 256–258°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ , м.ч.: 2.22 с (3H, 2-Me), 7.42 д (1H, H³, J 2.1 Гц), 7.72 д (1H, H⁵, J 2.4 Гц), 8.16–8.37 д.д (4H, 4-NO₂C₆<u>H</u>₄, J 9.0 Гц), 9.07 с (1H, NH), 10.43 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м.ч.: 17.1 (2-Me), 119.3 (C³), 120.2 (C⁶), 121.9 (C⁵), 123.5 (C^{3'}, C^{5'}), 127.1 (C²), 129.1 (C^{2'}, C^{6'}), 131.1 (C⁴), 140.4 (C^{1'}), 147.5 (C¹), 149.1

(С^{4'}), 163.4 (С=О). Знайдено, %: С, 54.52, 54.73; Н, 3.58, 3.91; Сl, 11.49, 11.62; N, 9.06, 9.57. С₁₄Н₁₁СlN₂O₄. Обчислено, %: С, 54.83; Н, 3.62; Cl, 11.56; N, 9.13.

4-Аміно-N-ацетил-3-метил-6-хлорфенол, 2.78а. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.01 с (3H, 3-Me), 2.08 с (3H, MeO), 6.81 с (1H, H²), 7.28 с (1H, H⁵), 8.34 с (1H, NH), 9.25 с (1H, OH).

4-Аміно-3-метил-N-(4-метоксибензоїл)-6-хлорфенол, 2.786. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.12 с (3H, 3-Me), 3.83 с (3H, MeO), 6.86 с (1H, H²), 7.03–7.92 д.д (4H, 4-MeOC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц), 7.25 с (1H, H⁵), 9.62 с (1H, NH), 10.06 с (1H, OH).

4-Аміно-3-метил-N-(4-метилбензоїл)-6-хлорфенол, 2.78в. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.12 с (3H, 3-Me), 2.38 с (3H, Me), 6.85 с (1H, H²), 7.26 с (1H, H⁵), 7.32–7.86 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 7.8 Гц), 9.68 с (1H, NH), 10.04 с (1H, OH).

4-Аміно-N-бензоїл-3-метил-6-хлорфенол, 2.78г. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.13 с (3H, 3-Me), 6.88 с (1H, H²), 7.27 с (1H, H⁵), 7.49–7.97 м (5H, Ph), 9.78 с (1H, NH), 10.08 С (1H, OH).

4-Аміно-3-метил-6-хлор-N-(4-хлорбензоїл)фенол, 2.78д. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), б, м.ч.: 2.13 с (3H, 3-Me), 6.87 с (1H, H²), 7.28 с (1H, H⁵), 7.60–7.98 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц), 9.86 с (1H, NH), 10.08 с (1H, OH).

4-Аміно-3-метил-N-(4-нітробензоїл)-6-хлорфенол, 2.78е. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), б, м.ч.: 2.15 с (3H, 3-Me), 6.88 с (1H, H²), 7.32 с (1H, H⁵), 8.18–8.37 д.д (4H, 4-NO₂C₆<u>H</u>₄, *J* 8.4 Гц), 10.11 с (1H, NH), 10.26 уш.с (1H, OH).

4-Аміно-N-ацетил-3-метил-2-хлорфенол, 2.80а. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.01 с (3H, 3-Me), 2.15 с (3H, MeO), 6.81 д (1H, H⁶, *J* 7.8 Гц), 6.98 д (1H, H⁵, *J* 8.4 Гц), 9.14 уш.с (1H, NH), 9.41 уш.с (1H, OH).

4-Аміно-3-метил-N-(4-метоксибензоїл)-2-хлорфенол, 2.806. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.18 с (3H, 3-Me), 3.83 с (3H, MeO), 6.83 д (1H, H⁶, *J* 9.0 Гц), 7.03–7.92 д.д (4H, 4-MeOC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц), 7.04 д (1H, H⁵, *J* 8.1 Гц), 9.78 с (1H, NH), 10.06 с (1H, OH).

4-Аміно-3-метил-N-(4-метилбензоїл)-2-хлорфенол, 2.80в. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.18 с (3H, 3-Me), 2.38 с (3H, Me), 6.83 д (1H, H⁶, *J* 6.6 Гц), 7.04 д (1H, H⁵, *J* 8.4 Гц), 7.32–7.86 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 7.8 Гц), 9.84 с (1H, NH), 10.06 с (1H, OH).

4-Аміно-N-бензоїл-3-метил-2-хлорфенол, 2.80г. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.19 с (3H, 3-Me), 6.85 д (1H, H⁶, *J* 6.6 Гц), 7.05 д (1H, H⁵, *J* 8.4 Гц), 7.49–7.97 м (5H, Ph), 9.94 с (1H, NH), 10.11 с (1H, OH).

4-Аміно-3-метил-2-хлор-N-(4-хлорбензоїл)фенол, 2.80д. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), б, м.ч.: 2.19 с (3Н, 3-Ме), 6.85 д (1Н, Н⁶, *J* 6.0 Гц), 7.05 д (1Н, Н⁵, *J* 9.0 Гц), 7.60–7.98 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц), 10.01 с (1H, NH), 10.09 с (1H, OH).

4-Аміно-3-метил-N-(4-нітробензоїл)-2-хлорфенол, 2.80е. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), б, м.ч.: 2.21 с (3H, 3-Me), 6.86 д (1H, H⁶, *J* 6.7 Гц), 7.09 д (1H, H⁵, *J* 9.0 Гц), 8.18–8.37 д.д (4H, 4-NO₂C₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц), 10.12 с (1H, NH), 10.32 с (1H, OH).

4-Аміно-N-ацетил-2,5-диметил-6-хлорфенол, 2.85а. Вихід 70%, т.пл. 213–215°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.12 с (3H, 2-Me), 2.14 с (3H, 5-Me), 2.41 с

(3H, MeCO), 6.92 с (1H, H³), 8.88 уш.с (1H, NH), 9.32 с (1H, OH). Знайдено, %: С 56.15, 56.43; H 5.62, 5.81; Cl 16.66, 16.98; N 6.58, 6.74. С₁₀H₁₂ClNO₂. Обчислено, %: С 56.21; H 5.66; Cl 16.59; N 6.56.

4-Аміно-N-ацетил-6-ізопропіл-3-метил-6-хлорфенол, 2.856. Вихід 75%, т.пл. 196°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 1.14 д (6Н, 6-СН<u>Ме</u>₂, *J* 7.0 Гц), 1.99 с (3Н, 3-Ме), 2.11 с (3Н, МеСО), 3.18–3.28 м (1Н, 6-С<u>Н</u>Ме₂), 6.93 с (1Н, Н⁵), 8.86 уш.с (1Н, NH), 9.39 с (1H, OH). Знайдено, %: С 56.39, 56.66; Н 6.14, 6.39; СІ 14.58, 14.72; N 5.66, 5.83. С₁₂Н₁₆СІNO₂. Обчислено, %: С 59.63; Н 6.67; СІ 14.67; N 5.79.

4-Аміно-N-ацетил-5-ізопропіл-2-метил-6-хлорфенол, 2.85в. Вихід 91%, т.пл. 195–197°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 1.27 д (6Н, 5-СН<u>Ме</u>₂, *J* 6.9 Гц), 1.98 с (3H, 2-Me), 2.13 с (3H, MeCO), 3.26–3.37 м (1H, 5-С<u>Н</u>Ме₂), 6.77 с (1H, H³), 8.87 уш.с (1H, NH), 9.22 с (1H, OH). Знайдено, %: С 59.70, 59.99; Н 6.54, 6.82; СІ 14.66, 14.80; N 5.28, 5.53. С₁₂Н₁₆СІNO₂. Обчислено, %: С 59.63; Н 6.67; СІ 14.67; N 5.79.

N-Ацетил(ароїл)-2-метил(2,5-діалкіл)-6-хлор-1,4-бензохінонмоноіміни

2.76б-е, 2.87а-в

2-Метил-N-(4-метоксибензоїл)-6-хлор-1,4-бензохінонмоноімін, 2.76б. Вихід 69%, т.пл. 124–126°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.10 д (3H, 2-Me, *J* 1.8 Гц), 3.89 с (3H, MeO), 6.90 к (1H, H³, *J* 1.5 Гц), 6.97–7.87 д.д (4H, 4-MeOC₆<u>H</u>₄, *J* 9.3 Гц), 7.25 д (1H, H⁵, *J* 2.7 Гц). Знайдено, %: С 62.13, 62.47; Н 4.18, 4.59; Сl 12.39, 12.70; N 4.68, 4.95. С₁₅H₁₂ClNO₃. Обчислено, %: С 62.19; Н 4.17; Cl 12.24; N 4.83.

2-Метил-N-(4-метилбензоїл)-6-хлор-1,4-бензохінонмоноімін, 2.76в. Вихід 63%, т.пл. 110–112°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.09 д (3H, 2-Me, *J* 1.2 Гц), 2.44 с (3H, MeO), 6.89 к (1H, H³, *J* 1.5 Гц), 7.24 д (1H, H⁵, *J* 2.7 Гц), 7.29–7.79 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц). Знайдено, %: С 65.72, 66.09; Н 4.38, 4.51; Cl 12.92, 13.40; N 5.06, 5.27. С₁₅H₁₂ClNO₂. Обчислено, %: С 65.82; Н 4.42; Cl 12.95; N 5.12.

N-Бензоїл-2-метил-6-хлор-1,4-бензохінонмоноімін, 2.76г. Вихід 76%, т.пл. 112–114°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.10 д (3H, 2-Me, *J* 1.5 Гц), 6.90 к (1H, H³, *J* 1.5 Гц), 7.25 д (1H, H⁵, *J* 2.4 Гц), 7.42–7.92 м (5H, Ph). Знайдено, %: С 64.52, 64.87; Н 3.58, 3.91; Cl 13.79, 13.88; N 5.06, 5.47. С₁₄Н₁₀ClNO₂. Обчислено, %: С 64.75; Н 3.88; Cl 13.65; N 5.39.

N-(4-Бромбензоїл)-2-метил-6-хлор-1,4-бензохінонмоноімін, 2.76д. Вихід 63%, т.пл. 122–124°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.12 д (3H, 2-Me, *J* 1.5 Гц), 6.89 к (1H, H³, *J* 1.2 Гц), 7.25 д (1H, H⁵, *J* 2.1 Гц), 7.64–7.79 д.д (4H, 4-BrC₆<u>H</u>₄, *J* 9.0 Гц). Знайдено, %: С 49.52, 49.81; Н 2.57, 2.96; Сl 10.49, 10,75; N 4.06, 4.33. С₁₄Н₉BrClNO₂. Обчислено, %: С 49.66; Н 2.68; Cl 10.47; N 4.14.

2-Метил-N-(4-нітробензоїл)-6-хлор-1,4-бензохінонмоноімін, 2.76е. Вихід 80%, т.пл. 139–141°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.14 д (3H, 2-Me, *J* 1.5 Гц), 6.92 к (1H, H³, *J* 1.5 Гц), 7.27 д (1H, H⁵, *J* 3.0 Гц), 8.13–8.34 д.д (4H, 4-NO₂C₆<u>H</u>₄, *J* 9.3 Гц). Знайдено, %: С 54.82, 55.17; Н 2.58, 2.96; СІ 11.49, 11.70; N 9.06, 9.33. С₁₄H₉ClN₂O₄. Обчислено, %: С 55.19; Н 2.98; СІ 11.64; N 9.19.

N-ацетил-2,5-диметил-6-хлор-1,4-бензохінонмоноімін, 2.87а. Вихід 63%, т.пл. 122–124°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.08 д (3H, 2-Me, *J* 1.5 Гц), 2.30 с (3H, 5-Me), 2.32 с (3H, MeCO), 6.71 к (1H, H³, *J* 1.2 Гц). Знайдено, %: С 56.43, 56.77; Н 4.80, 5.06; Cl 16.29, 16.49; N 6.40, 6.91. С₁₀Н₁₀ClNO₂. Обчислено, %: С 56.75; Н 4.76; Cl 16.75; N 6.62.

N-ацетил-6-ізопропіл-3-метил-6-хлор-1,4-бензохінонмоноімін, 2.876. Вихід 89%, т.пл. 48–50°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.21 д (6H, 6-CH<u>Me₂</u>, *J* 7.2 Гц), 2.17 с (3H, 3-Me), 2.23 с (3H, MeCO), 3.21–3.30 м (1H, 6-C<u>H</u>Me₂), 6.52 д (1H, H⁵, *J* 1.2 Гц). Знайдено, %: С 59.84, 60.12; Н 5.75, 5.93; Сl 14.80, 15.21; N 5.73, 5.92. С₁₂H₁₄ClNO₂. Обчислено, %: С 60.13; Н 5.89; Cl 14.79; N 5.84.

N-ацетил-5-ізопропіл-2-метил-6-хлор-1,4-бензохінонмоноімін, 2.87в. Вихід 77%, т.пл. 80–82°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.37 д (6H, 5-CH<u>Me₂</u>, *J* 7.2 Гц), 2.05 д (3H, 2-Me, *J* 1.2 Гц), 2.31 с (3H, MeCO), 3.60–3.70 м (1H, 5-C<u>H</u>Me₂), 6.66 к (1H, H³, *J* 1.2 Гц). Знайдено, %: С 60.11, 60.42; Н 5.83, 6.01; Cl 14.57, 15.85; N 5.79, 5.98. С₁₂Н₁₄ClNO₂. Обчислено, %: С 60.13; Н 5.89; Cl 14.79; N 5.84.
Продукти гідробромування N-ацетил(ароїл)-1,4-бензохінонмоноімінів 2.756-е, 2.796-е, 2.816-е, 2.82, 2.86а-в

4-Аміно-6-бром-2-метил-N-(4-метоксибензоїл)фенол, 2.756. Вихід 80%, т.пл. 252°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.23 с (3H, 2-Me), 3.84 с (3H, MeO), 7.05–7.94 д.д (4H, 4-MeOC₆<u>H</u>₄, *J* 9.0 Гц), 7.47 д (1H, H³, *J* 2.1 Гц), 7.85 д (1H, H⁵, *J* 2.7 Гц), 9.79 уш.с (1H, NH), 9.94 уш.с (1H, OH). Знайдено, %: С 53.49, 53.70; Н 4.08, 4.29; Br 23.75, 24.18; N 4.07, 4.59. С₁₅H₁₄BrNO₃. Обчислено, %: С 53.59; H 4.20; Br 23.77; N 4.17.

4-Аміно-6-бром-2-метил-N-(4-метилбензоїл)фенол, 2.75в. Вихід 79%, т.субл. 244°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.23 с (3H, 2-Me), 2.38 с (3H, Me), 7.32–7.86 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.1 Гц), 7.48 д (1H, H³, *J* 2.1 Гц), 7.83 д (1H, H⁵, *J* 3.9 Гц), 9.86 уш.с (1H, NH), 10.01 с (1H, OH). Знайдено, %: С 56.38, 56.70; H 4.22, 4.42; Br 24.65, 24.89; N 4.18, 4.39. С₁₅H₁₄BrNO₂. Обчислено, %: С 56.27; H, 4.41; Br 24.96; N 4.37.

4-Аміно-N-бензоїл-6-бром-2-метилфенол, 2.75г. Вихід 65%, т.субл. 210°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.24 с (3Н, 2-Ме), 7.48 д (1Н, Н³, *J* 2.1 Гц), 7.52– 7.95 м (5Н, Ph), 7.86 д (1Н, Н⁵, *J* 2.7 Гц), 9.82 уш.с (1Н, NН), 10.09 уш.с (1Н, OH). Знайдено, %: С 54.58, 54.71; Н 3.22, 3.60; Br 26.11, 26.49; N 4.08, 4.37. С₁₄H₁₂BrNO₂. Обчислено, %: С 54.92; Н 3.95; Br 26.10; N 4.58.

4-Аміно-6-бром-2-метил-N-(4-бромбензоїл)фенол, 2.75д. Вихід 65%, т.пл. 178–180°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.23 с (3H, 2-Me),), 7.47 д (1H, H³, J 1.8 Гц), 7.74–7.89 д.д (4H, 4-BrC₆<u>H</u>₄, J 8.1 Гц), 7.85 д (1H, H⁵, J 2.7 Гц), 10.02 уш.с (1H, NH), 10.17 уш.с (1H,OH). Знайдено, %: С 43.58, 43.76; Н 2.23, 2.59; Br 41.05, 41.27; N 3.80, 3.99. С₁₄H₁₁Br₂NO₂. Обчислено, %: С 43.67; Н 2.88; Br 41.50; N 3.64.

4-Аміно-6-бром-2-метил-N-(4-нітробензоїл)фенол, 2.75е. Вихід 67%, т.пл. 204–206°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.24 с (3H, 2-Me), 7.48 д (1H, H³, *J* 2.1 Гц), 7.86 с (1H, H⁵, *J* 2.4 Гц), 8.19–8.37 д.д (4H, 4-NO₂C₆<u>H</u>₄, *J* 8.4 Гц), 10.29 уш.с (1H, NH), 10.42 уш.с (1H, OH). Знайдено, %: С 47.55, 47.63; Н 3.22, 3.58; Br 22.61, 22.97; N 7.68, 7.90. С₁₄H₁₁BrN₂O₄. Обчислено, %: С 47.89; Н 3.16; Br 22.75; N 7.98.

4-Аміно-6-бром-3-метил-N-(4-метоксибензоїл)фенол, 2.796. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.11 с (3H, 3-Me), 3.83 с (3H, MeO), 6.85 с (1H, H²), 7.02–7.90 д.д (4H, 4-MeOC₆<u>H</u>₄, *J* 9.0 Гц), 7.39 с (1H, H⁵), 9.77 уш.с (1H, NH), 10.05 уш.с (1H, OH).

4-Аміно-6-бром-3-метил-N-(4-метилбензоїл)фенол, 2.79в. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.11 с (3H, 3-Me), 2.38 с (3H, Me), 6.85 с (1H, H²), 7.32–7.86 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц), 7.39 с (1H, H⁵), 9.67 уш.с (1H, NH), 9.96 уш.с (1H, OH).

4-Аміно-N-бензоїл-6-бром-3-метилфенол, 2.79г. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.13 с (3H, 3-Me), 6.86 с (1H, H²), 7.41 с (1H, H⁵), 7.49–7.97 м (5H, Ph), 9.73 уш.с (1H, NH),10.05 уш.с (1H, OH).

4-Аміно-6-бром-3-метил-N-(4-хлорбензоїл)фенол, 2.79д. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), б, м.ч.: 2.11 с (3H, 3-Me), 6.85 с (1H, H²), 7.40 с (1H, H⁵), 7.59–7.96 д.д (4H, 4-СІС₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц), 9.85 уш.с (1H, NH), 10.14 уш.с (1H,OH).

4-Аміно-6-бром-3-метил-N-(4-нітробензоїл)фенол, 2.79е. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.14 с (3H, 3-Me), 6.88 с (1H, H²), 7.45 с (1H, H⁵), 8.19–8.36 д.д (4H, 4-NO₂C₆<u>H</u>₄, *J* 9.0 Гц), 10.10 уш.с (1H, NH), 10.38 уш.с (1H, OH).

4-Аміно-2-бром-3-метил-N-(4-метоксибензоїл)фенол, 2.81б. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.23 с (3H, 3-Me), 3.83 с (3H, MeO), 6.83 д (1H, H⁶, *J* 8.7 Гц), 7.02–7.90 д.д (4H, 4-MeOC₆<u>H</u>₄, *J* 8.7 Гц), 7.04 д (1H, H⁵, *J* 8.7 Гц), 9.61 уш.с (1H, NH), 9.89 с (1H, OH).

4-Аміно-2-бром-3-метил-N-(4-метилбензоїл)фенол, 2.81в. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), б, м.ч.: 2.23 с (3H, 3-Me), 2.38 с (3H, Me), 6.83 д (1H, H⁶, *J* 8.7 Гц), 7.07 д (1H, H⁵, *J* 8.7 Гц), 7.32–7.86 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 7.5 Гц), 9.84 уш.с (1H, NH), 9.96 уш.с (1H, OH).

4-Аміно-N-бензоїл-2-бром-3-метилфенол, 2.81г. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d6), δ, м.ч.: 2.24 с (3H, 3-Me), 6.84 д (1H, H⁶, *J* 9.0 Гц), 7.09 д (1H, H⁵, *J* 9.0 Гц), 7.49–7.97 м (5H, Ph), 9.90 уш.с (1H, NH), 10.01 уш.с (1H, OH).

4-Аміно-2-бром-3-метил-N-(4-хлорбензоїл)фенол, 2.91д. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), б, м.ч.: 2.23 с (3Н, 3-Ме), 6.83 д (1Н, Н⁶, *J* 8.1 Гц), 7.07 д (1Н, Н⁵, *J* 8.1 Гц), 7.59–7.96 д.д (4Н, 4-СІС₆<u>Н</u>₄, *J* 8.7 Гц), 10.01 уш.с (1Н, NН), 10.19 уш.с (1Н, ОН).

4-Аміно-2-бром-3-метил-N-(4-нітробензоїл)фенол, 2.81е. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), б, м.ч.: 2.26 с (3H, 3-Me), 6.87 д (1H, H⁶, *J* 8.4 Гц), 7.13 д (1H, H⁵, *J* 8.4 Гц), 8.19–8.36 д.д (4H, 4-NO₂C₆H₄, *J* 9.0 Гц), 9.86 уш.с (1H, NH), 10.27 уш.с (1H, OH).

4-Аміно-N-ацетил-3-метил-2,6-дибромфенол, 2.82. Вихід 31%, т.пл. 243–245°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 2.02 с (3H, 3-Me), 2.19 с (3H, MeCO), 7.46 с (1H, H⁵), 9.50 с (1H, NH), 9.71 уш.с (1H, OH). Знайдено, %: С 33.17, 33.48; H,2.59, 2.70; Br 49.32, 49.56; N 4.37, 4.60. С₉H₉Br₂NO₂. Обчислено, %: С 33.47; H 2.81; Br 49.48; N 4.34.

4-Аміно-N-ацетил-6-бром-2,5-диметилфенол, 2.86а. Вихід 84%, т.пл. 230–232°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 1.99 с (3H, 2-Me), 2.16 с (3H, 5-Me), 2.17 с (3H, MeCO), 6.94 с (1H, H³), 8.81 с (1H, NH), 9.32 уш.с (1H, OH). Знайдено, %: С, 46.47, 46.78; H 4.59, 4.82; Br 40.31, 40.55; N 5.39, 5.60. С₁₀H₁₂BrNO₂. Обчислено, %: С 46.53; H 4.69; Br 30.96; N 5.43.

4-Аміно-N-ацетил-2-бром-6-ізопропіл-3-метилфенол, 2.866. Вихід 69%, т.пл. 182°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 1.13 д (6Н, 6-СН<u>Ме</u>₂, *J* 6.9 Гц), 1.99 с (3Н, 3-Ме), 2.15 с (3Н, MeCO), 3.20–3.29 м (1Н, 6-С<u>Н</u>Ме₂), 6.96 с (1Н, Н⁵), 8.86 уш.с (1Н, NH), 9.39 уш.с (1Н, OH). Знайдено, %: С 50.29, 50.48; H,5.61, 5.83; Br 27.60, 27.91; N, 4.70, 4.93. С₁₂Н₁₆BrNO₂. Обчислено, %: С 50.37; Н 5.64; Br 27.92; N 4.89.

4-Аміно-N-ацетил-6-бром-5-ізопропіл-2-метилфенол, 2.86в. Вихід 56%, т.пл. 168–169°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 1.25 д (6H, 5-CH<u>Me₂</u>, *J* 6.9 Гц), 1.98 с (3H, 2-Me), 2.15 с (3H, MeCO), 3.43–3.48 м (1H, 5-C<u>H</u>Me₂), 6.79 с (1H, H³), 8.81 с (1H, NH), 9.19 уш.с (1H, OH). Знайдено, %: С 50.41, 50.56; Н 5.34, 5.62; Br 27.81, 27.99; N 4.66, 4.90. С₁₂H₁₆BrNO₂. Обчислено, %: С 50.37; Н 5.64; Br 27.92; N 4.89.

N-Ароїл(ацетил)-6-бром-2-метил(2,5-діалкіл)-1,4-бензохінонмоноіміни **2.77д,е, 2.88а–в**

N-(4-Бромбензоїл)-6-бром-2-метил-1,4-бензохінонмоноімін, 2.77д. Вихід 79%, т.пл. 118–120°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.11 с (3H, 2-Me), 6.89 к (1H, H³, *J* 1.2 Гц), 7.52 д (1H, H⁵, *J* 2.4 Гц), 7.64–7.78 д.д (4H, 4-BrC₆<u>H</u>₄, *J* 9.0 Гц). Знайдено, %: С 43.71, 43.96; H 2.35, 2.51; Br 41.80, 42.07; N 3.55, 3.90. C₁₄H₉Br₂NO₂. Обчислено, %: С 43.90; H 2.37; Br 41.72; N 3.66.

2-Метил-N-(4-нітробензоїл)-1,4-бензохінонмоноімін, 2.77е. Вихід 79%, т.пл. 118–120°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.14 с (3H, 2-Me), 6.92 к (1H, H³, *J* 0.9 Гц), 6.87 д (1H, H⁵, *J* 1.5 Гц), 8.12–8.35 д.д (4H, 4-BrC₆<u>H</u>₄, *J* 8.4 Гц). Знайдено, %: С 47.81, 48.26; H 2.35, 2.44; Br 22.90 23.18; N 7.85, 8.30. С₁₄H₉BrN₂O₄. Обчислено, %: С 48.16; H,2.60; Br 22.89; N 8.02.

N-Ацетил-6-бром-2,5-диметил-1,4-бензохінонмоноімін, 2.88а. Вихід 92%, т.пл. 127°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.09 д (3H, 2-Me, *J* 1.2 Гц), 2.32 с (3H, 5-Me), 2.34 с (3H, MeCO), 6.69 к (1H, H³, *J* 1.8 Гц). Знайдено, %: С 46.81, 46.98; Н 3.57, 3.77; Вг 31.19, 31.48; N 5.20, 5.45. С₁₀Н₁₀ВгNO₂. Обчислено, %: С 46.90; Н 3.94; Вг 31.20; N 5.47.

N-Ацетил-2-бром-6-ізопропіл-3-метил-1,4-бензохінонмоноімін, 2.88б. Вихід 77%, т.пл. 73°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.12 д (6Н, 6-CH<u>Me₂</u>, *J* 6.9 Гц), 2.32 с (3Н, 3-Ме), 2.34 с (3Н, MeCO), 3.05–3.14 м (1Н, 6-C<u>H</u>Me₂), 6.58 д (1Н, Н⁵, *J* 1.2 Гц). Знайдено, %: С 50.51, 50.79; Н 4.63, 4.82; Br 28.21, 28.46; N 5.17, 5.39. С₁₂Н₁₄BrNO₂. Обчислено, %: С 50.72; Н 4.97; Br 28.12; N 4.93.

N-Ацетил-6-бром-5-ізопропіл-2-метил-1,4-бензохінонмоноімін, 2.88в. Вихід 78%, т.пл. 81–83°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.38 д (6H, 5-CH<u>Me₂</u>, *J* 7.2 Гц), 2.07 д (3H, 2-Me, *J* 1.5 Гц), 2.31 с (3H, MeCO), 3.61–3.70 м (1H, 5-C<u>H</u>Me₂), 6.64 к (1H, H³, *J* 1.2 Гц). Знайдено, %: С 50.57, 50.72; Н 4.63, 4.81; Br 28.07, 28.19; N 4.90, 5.16. С₁₂Н₁₄BrNO₂. Обчислено, %: С 50.72; Н 4.97; Br 28.12; N 4.93.

N-Ароїл-6-ізопропіл-3-метил-1,4-бензохінонмоноіміни 6.37, 6.38

6-Ізопропіл-3-метил-N-(4-хлорбензоїл)-2-хлор-1,4-бензохінонмоноімін

6.37в. Вихід 88%, т.пл. 114–116°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.05 д (6H, 6-CH<u>Me₂</u>, *J* 6.9 Гц), 2.42 с (3H, 3-Me), 3.00–3.09 м (1H, 6-C<u>H</u>Me₂), 6.59 д (1H, H⁵, *J* 0.9 Гц), 7.48–7.85 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 9.0 Гц). Знайдено, %: Cl 20.77, 20.95; N 3.84, 4.11. C₁₇H₁₅Cl₂NO₂. Обчислено, %: Cl 21.09; N 4.17.

6-Ізопропіл-З-метил-N-(3-нітробензоїл)-2-хлор-1,4-бензохінонмоноімін 5.37д. Вихід 75%, т.пл. 144–145°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м.ч.: 1.07 д (6H, 6-CH<u>Me</u>₂, *J* 6.9 Гц), 2.46 с (3H, 3-Me), 3.00–3.11 м (1H, 6-C<u>H</u>Me₂), 6.64 д (1H, H⁵, *J* 0.9 Гц), 7.74 т (1H, *H*^{5'}), 8.26–8.28 д.д (1H, H^{6'}, *J*_o 7.8 Гц), 8.47–8.50 д.д (1H, H^{4'}, *J*_o 9.0 Гц, *J*_м 0.9 Гц), 8.73 д (1H, H^{2'}, *J*_м 3.9 Гц). Знайдено, %: Cl 9.77, 10.15; N 7.84, 8.23. C₁₇H₁₅ClN₂O₄. Обчислено, %: Cl 10.22; N 8.08.

2-Бром-6-ізопропіл-3-метил-N-(4-хлорбензоїл)-1,4-бензохінонмоноімін 6.38в. Вихід 83%, т.пл. 111–112°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), б, м.ч.: 1.06 д (6Н, 6-СН<u>Ме</u>₂, *J* 6.9 Гц), 2.47 с (3Н, 3-Ме), 2.98–3.11 м (1Н, 6-С<u>Н</u>Ме₂), 6.58 д (1Н, Н⁵, *J* 1.5 Гц), 7.48–7.84 д.д (4Н, 4-СІС₆<u>Н</u>₄, *J* 8.7 Гц). Знайдено, %: Br 20.67, 20.85; N 3.48, 3.69. С₁₇Н₁₅BrClNO₂. Обчислено, %: Br 20.99; N 3.68.

2-Бром-6-ізопропіл-3-метил-N-(3-нітробензоїл)-1,4-бензохінонмоноімін 6.38д. Вихід 68%, т.пл. 149.5–151°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 1.07 д (6Н, 6-СН<u>Ме</u>₂, *J* 6.9 Гц), 2.50 с (3Н, 3-Ме), 3.02–3.14 м (1Н, 6-С<u>Н</u>Ме₂), 6.63 д (1Н, Н⁵, *J* 0.9 Гц), 7.74 т (1Н, *H*^{5'}), 8.25–8.28 д.д (1Н, Н^{6'}, *J*₀ 7.8 Гц), 8.47–8.50 д.д (1Н, Н^{4'}, *J*₀ 9.0 Гц, *J*_м 1.2 Гц), 8.73 д (1Н, Н^{2'}, *J*_м 3.6 Гц). Знайдено, %: Br 20.47, 20.65; N 7.38, 7.59. С₁₇Н₁₅BrN₂O₄. Обчислено, %: Br 20.42; N 7.16. **6-Гідрокси-7-метил-2-феніл-4,5-дихлор-1,3-бензоксазол 6.39а.** Вихід 84%, т.пл. 150.5–151.5°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **δ**, м.ч.: 2.50 с (3H, 7-Me), 5.87 уш.с (1H, OH), 7.50–8.28 м (5H, Ph). Знайдено, %: Cl 23.86, 24.15; N 4.37, 4.60. С₁₄H₉Cl₂NO₂. Обчислено, %: Cl .24.11; N 4.76.

6-Гідрокси-7-метил-2-(4-метилфеніл)-4,5-дихлор-1,3-бензоксазол 6.396. Вихід 76%, т.пл. 179–180.5°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **δ**, м.ч.: 2.44 с (3H, 4-<u>Ме</u>С₆H₄), 2.48 с (3H, 7-Ме), 5.88 уш.с (1H, OH), 7.32–8.16 д.д (4H, 4-МеС₆<u>H</u>₄, *J* 7.8 Гц). Знайдено, %: Cl 23.07, 23.35; N 4.61, 4.88. C₁₅H₁₁Cl₂NO₂. Обчислено, %: Cl .23.01; N 4.55.

4,5-Дибром-6-гідрокси-7-метил-2-феніл-1,3-бензоксазол 6.40а. Вихід 71%, т.пл. 181–182°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **δ**, м.ч.: 2.49 с (3H, 7-Me), 5.84 уш.с (1H, OH), 7.52–8.28 м (5H, Ph). Знайдено, %: Br 41.57, 41.82; N 3.00, 3.26. C₁₄H₉Br₂NO₂. Обчислено, %: Br 41.72; N 3.36.

4,5-Дибром-6-гідрокси-7-метил-2-(4-метилфеніл)-1,3-бензоксазол 6.406 Вихід 77%, т.пл. 158.5–160°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **δ**, м.ч.: 2.44 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 2.49 с (3H, 7-Me), 5.83 уш.с (1H, OH), 7.36–8.18 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 8.1 Гц). Знайдено, %: Br 40.07, 40.26; N 3.51, 3.82. С₁₅H₁₁Br₂NO₂. Обчислено, %: Br 40.25; N 3.53.

4,5-Дибром-6-гідрокси-7-метил-2-(4-бром-3-метоксифеніл)-1,3-бензоксазол 6.40е. Вихід 81%, т.пл. 189–190°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **δ**, м.ч.: 2.49 с (3H, 7-Me), 3.89 с (3H, 3-<u>MeO</u>C₆H₄), 5.87 уш.с (1H, OH), 6.93–6.96 д.д (1H, H^{6'}, J₀ 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). Знайдено, %: Br 50.28, 50.43; N 2.79, 3.06. C₁₅H₁₀Br₃NO₃. Обчислено, %: Br 50.36; N 2.94.

6-Гідрокси-4-метил-2-феніл-5,7-дихлор-1,3-бензоксазол 6.41а. Вихід 68%, т.пл. 152–153.5°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.68 с (3H, 4-Me), 6.02 уш.с (1H, OH), 7.53–8.28 м (5H, Ph). Знайдено, %: Cl 9.77, 10.15; N 7.84, 8.23. C₁₄H₉Cl₂NO₂. Обчислено, %: Cl 24.11; N 4.76.

6-Гідрокси-4-метил-2-(4-метилфеніл)-5,7-дихлор-1,3-бензоксазол 6.416. Вихід 76%, т.пл. 169.5–170°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **б**, м.ч.: 2.46 с (3H, 4-<u>Ме</u>С₆H₄), 2.70 с (3H, 4-Ме), 6.02 уш.с (1H, OH), 7.33–8.19 д.д (4H, 4-МеС₆<u>H</u>₄, *J* 7.2 Гц). Знайдено, %: Cl 22.77, 22.95; N 4.61, 4.83. С₁₅H₁₁Cl₂NO₂. Обчислено, %: Cl 23.01; N 4.55.

5,7-Дибром-6-гідрокси-4-метил-2-(4-метилфеніл)-1,3-бензоксазол 6.426. Вихід 83%, т.пл. 127.5–128.5°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **δ**, м.ч.: 2.49 с (3H, 4-<u>Ме</u>С₆H₄), 2.88 с (3H, 4-Ме), 6.20 уш.с (1H, OH), 7.43–8.45 д.д (4H, 4-МеС₆<u>H</u>₄, *J* 7.2 Гц). Знайдено, %: Br 40.25, 40.51; N 3.28, 3.56. С₁₅H₁₁Br₂NO₂. Обчислено, %: Br 40.25; N 3.53. **5,7-Дибром-6-гідрокси-4-метил-2-(4-хлорфеніл)-1,3-бензоксазол 6.42в.** Вихід 84%, т.пл. 210–212°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **б**, м.ч.: 2.68 с (3H, 4-Me), 6.08 уш.с (1H, OH), 7.50–8.18 д.д (4H, 4-ClC₆<u>H</u>₄, *J* 9.0 Гц). Знайдено, %: Br 38.17, 38.42; N 3.08, 3.25. С₁₄H₈Br₂ClNO₂. Обчислено, %: Br 38.28; N 3.36.

5,7-Дибром-6-гідрокси-4-метил-2-(4-бром-3-метоксифеніл)-1,3-бензоксазол 6.42е. Вихід 78%, т.пл. 180.5–182°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **δ**, м.ч.: 2.71 с (3H, 4-Me), 3.89 с (3H, 3-<u>MeOC</u>₆H₄), 6.12 уш.с (1H, OH), 6.93–6.95 д.д (1H, H^{6'}, J₀ 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). Знайдено, %: Br 50.41, 50.62; N 2.93, 3.17. C₁₅H₁₀Br₃NO₃. Обчислено, %: Br 50.36; N 2.94.

6-Гідрокси-7-ізопропіл-4-метил-2-феніл-5-хлор-1,3-бензоксазол 6.43а. Вихід 81%, т.пл. 209–210°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **б**, м.ч.: 1.50 д (6Н, 7-CH<u>Me₂</u>, *J* 9.0 Гц), 2.81 с (3Н, 4-Ме), 3.57–3.73 м (1Н, 7-С<u>Н</u>Ме₂), 5.91 уш.с (1Н, ОН), 7.59–8.44 м (5Н, Рh). Знайдено, %: Cl 11.77, 11.93; N 4.80, 5.06. С₁₇Н₁₆ClNO₂. Обчислено, %: Cl 11.75; N 4.64.

6-Гідрокси-7-ізопропіл-4-метил-2-(4-метилфеніл)-5-хлор-1,3-бензоксазол 6.436. Вихід 69%, т.пл. 192–193.5°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **б**, м.ч.: 1.48 д (6Н, 7-СН<u>Ме</u>₂, *J* 6.9 Гц), 2.46 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 2.76 с (3H, 4-Me), 3.61–3.70 м (1H, 7-С<u>Н</u>Ме₂), 5.88 уш.с (1H, OH), 7.37–8.27 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 7.2 Гц). Знайдено, %: Cl 11.05, 11.23; N 4.50, 4.79. C₁₈H₁₈ClNO₂. Обчислено, %: Cl 11.23; N 4.44.

6-Гідрокси-7-ізопропіл-4-метил-2-(4-хлорфеніл)-5-хлор-1,3-бензоксазол 6.43в. Вихід 90%, т.пл. 162–164°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **б**, м.ч.: 1.48 д (6Н, 7-СН<u>Ме</u>₂, *J* 7.8 Гц), 2.68 с (3H, 4-Me), 3.59–3.67 м (1H, 7-С<u>Н</u>Ме₂), 5.98 уш.с (1H, OH), 7.51–8.21 д.д (4H, 4-СІС₆<u>Н</u>₄, *J* 7.8 Гц). Знайдено, %: СІ 11.05, 11.23; N 4.50, 4.79. С₁₇Н₁₅Cl₂NO₂. Обчислено, %: СІ 21.09; N 4.17.

6-Гідрокси-7-ізопропіл-4-метил-2-(4-нітрофеніл)-5-хлор-1,3-бензоксазол 6.43г. Вихід 73%, т.пл. 229–230°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), б, м.ч.: 1.49 д (6Н, 7-СН<u>Ме</u>₂, *J* 6.9 Гц), 2.67 с (3H, 4-Me), 3.61–3.71 м (1H, 7-С<u>Н</u>Ме₂), 6.08 уш.с (1H, OH), 8.38 с (4H, 4-NO₂C₆<u>H</u>₄). Знайдено, %: Cl 10.06, 10.34; N 7.92, 8.15. C₁₇H₁₅ClN₂O₄. Обчислено, %: Cl 10.22; N 8.08.

6-Гідрокси-7-ізопропіл-4-метил-2-(3-нітрофеніл)-5-хлор-1,3-бензоксазол 6.43д. Вихід 73%, т.пл. 229–230°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 1.49 д (6Н, 7-СН<u>Ме</u>₂, *J* 7.5 Гц), 2.68 с (3H, 4-Ме), 3.62–3.73 м (1H, 7-С<u>Н</u>Ме₂), 5.98 уш.с (1H, OH), 7.72 т (1H, *H*^{5'}), 8.35–8.38 д.д (1H, H^{6'}, *J*₀ 7.9 Гц), 8.57 д (1H, H^{4'}, *J*₀ 7.8 Гц), 9.03 к (1H, H^{2'}, *J*_м 3.3 Гц). Знайдено, %: Cl 10.26, 10.53; N 8.24, 8.57. С₁₇Н₁₅ClN₂O₄. Обчислено, %: Cl 10.22; N 8.08.

6-Гідрокси-7-ізопропіл-2,4-диметил-5-хлор-1,3-бензоксазол 6.43ж. Вихід 60%, т.пл. 175.5–177°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **б**, м.ч.: 1.43 д (6Н, 7-СН<u>Ме₂</u>, *J* 6.9 Гц), 2.83 с (3H, 2-Me), 3.22 с (3H, 4-Me), 3.57–3.69 м (1H, 7-С<u>Н</u>Ме₂), 6.17 уш.с (1H, OH). Знайдено, %: Cl 14.65, 14.88; N 5.84, 6.03. С₁₂Н₁₄СlNO₂. Обчислено, %: Cl 14.79; N 5.84.

5-Бром-6-гідрокси-7-ізопропіл-4-метил-2-феніл-1,3-бензоксазол 6.44а. Вихід 74%, т.пл. 156–157.5°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **б**, м.ч.: 1.52 д (6Н, 7-CH<u>Me₂</u>, *J* 6.6 Гц), 3.02 уш.с (3H, 4-Me), 3.65–3.75 м (1H, 7-C<u>H</u>Me₂), 6.12 уш.с (1H, OH), 7.68– 8.75 м (5H, Ph). Знайдено, %: Br 22.89, 23.17; N 4.15, 4.26. С₁₇Н₁₆BrNO₂. Обчислено, %: Br 23.08; N 4.05.

5-Бром-6-гідрокси-7-ізопропіл-4-метил-2-(4-метилфеніл)-1,3-бензоксазол 6.446. Вихід 72%, т.пл. 163.5–165°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **б**, м.ч.: 1.48 д (6Н, 7-СН<u>Ме</u>₂, *J* 6.6 Гц), 2.50 уш.с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 2.91 уш.с (3H, 4-Me), 3.64–3.73 м (1H, 7-С<u>Н</u>Ме₂), 6.17 уш.с (1H, OH), 7.44–8.48 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 7.8 Гц). Знайдено, %: %: Вг 22.19, 22.38; N 3.56, 3.74. С₁₈Н₁₈BrNO₂. Обчислено, %: Br 22.18; N 3.89.

5-Бром-6-гідрокси-7-ізопропіл-4-метил-2-(4-хлорфеніл)-1,3-бензоксазол 6.44в. Вихід 81%, т.пл. 168.5–169.5°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **δ**, м.ч.: 1.47 д (6Н, 7-СН<u>Ме</u>₂, *J* 6.9 Гц), 2.71 уш.с (3Н, 4-Ме), 3.60–3.71 м (1Н, 7-С<u>Н</u>Ме₂), 6.12 уш.с (1Н, ОН), 7.51–8.22 д.д (4Н, 4-СІС₆<u>Н</u>₄, *J* 6.6 Гц). Знайдено, %: Br 20.67, 20.81; N 3.55, 3.79. С₁₇Н₁₅BrClNO₂. Обчислено, %: Br 20.99; N 3.68.

5-Бром-6-гідрокси-7-ізопропіл-4-метил-2-(4-нітрофеніл)-1,3-бензоксазол 6.44г. Вихід 85%, т.пл. 230–231°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **б**, м.ч.: 1.49 д (6Н, 7-СН<u>Ме</u>₂, *J* 7.2 Гц), 2.69 с (3H, 4-Me), 3.62–3.71 м (1H, 7-С<u>Н</u>Ме₂), 5.90 уш.с (1H, OH), 8.37 с (4H, 4-NO₂C₆<u>H</u>₄). Спектр ЯМР ¹³С, **б**, м.ч.: 159.41 (C²), 149.39 (C^{7a}), 149.20 (C^{4'}), 148.06 (C⁶), 135.71 (C^{3a}), 132.90 (C^{1'}), 128.26 (C⁴), 128.11 (C^{3',5'}), 124.27 (C^{2',6'}), 116.41 (C⁷), 111.68 (C⁵), 26.93 (CH, *i*-Pr), 21.73 (*i*-Pr), 17.71 (4-Ме). Знайдено, %: Br 20.34, 20.51; N 6.97, 7.33. C₁₇H₁₅BrN₂O₄. Обчислено, %: Br 20.42; N 7.16.

5-Бром-6-гідрокси-7-ізопропіл-4-метил-2-(3-нітрофеніл)-1,3-бензоксазол 6.44д. Вихід 77%, т.пл. 192–194°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **δ**, м.ч.: 1.50 д (6Н, 7-СН<u>Ме</u>₂, *J* 7.5 Гц), 2.70 с (3H, 4-Ме), 3.63–3.72 м (1H, 7-С<u>Н</u>Ме₂), 6.15 уш.с (1H, OH), 7.72 т (1H, *H*^{5'}), 8.35–8.38 д.д (1H, H^{6'}, *J*₀ 9.0 Гц), 8.56 д (1H, H^{4'}, *J*₀ 7.5 Гц), 9.03 к (1H, H^{2''}, *J*_м 3.6 Гц). Знайдено, %: Br 20.15, 20.39; N 6.88, 7.14. С₁₇H₁₅BrN₂O₄. Обчислено, %: Br 20.42; N 7.16.

5-Бром-6-гідрокси-7-ізопропіл-2,4-диметил-1,3-бензоксазол 6.44ж. Вихід 59%, т.пл. 138.5–140°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **б**, м.ч.: 1.43 д (6H, 7-CH<u>Me₂</u>, *J* 7.2 Гц), 2.84 уш.с (3H, 2-Me), 3.14 уш.с (3H, 4-Me), 3.58–3.66 м (1H, 7-C<u>H</u>Me₂), 6.10 уш.с (1H, OH). Знайдено, %: Br 28.19, 28.47; N 5.03, 5.26. С₁₂Н₁₄BrNO₂. Обчислено, %: Br 28.12; N 4.93.

7-Трет-бутил-6-гідрокси-2-феніл-4,5-дихлор-1,3-бензоксазол 6.46а. Вихід 68%, т.пл. 189–190°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **б**, м.ч.: 1.67 с (9H, 7-*t*-Bu), 6.12 уш.с (1H, OH), 7.52–8.23 м (5H, Ph). Знайдено, %: Cl 21.19, 21.37; N 4.06, 4.58. С₁₇Н₁₅ClNO₂. Обчислено, %: Cl 21.09; N 4.17.

7-*Трет*-бутил-6-гідрокси-2-(4-метилфеніл)-4,5-дихлор-1,3-бензоксазол 6.466. Вихід 63%, т.пл. 173–174°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), **δ**, м.ч.: 1.66 с (9H, 7-*t*-Bu), 2.45 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 6.11 уш.с (1H, OH), 7.32–8.12 д.д (4H, 4-MeC₆<u>H</u>₄, *J* 7.8 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, **δ**, м.ч.: 162.75 (C²), 148.06 (C^{7a}), 147.99 (C^{4'}), 141.92 (C^{1'}), 134.58 (C^{3a}), 129.36 (C^{2',6'}), 127.39 (C^{3',5'}), 123.77 (C⁷), 119.63 (C⁵), 119.53 (C⁴), 117.60 (C⁶), 36.41 (C, 7-*t*-Bu), 30.37 (7-*t*-Bu), 21.58 (Me). Знайдено, %: Cl 20.37, 20.55; N 4.16, 4.39. C₁₈H₁₇Cl₂NO₂. Обчислено, %: Cl 20.24; N 4.00.

Таблиця Б.14

3,5-Диметил-N-сульфоніл(сульфініл)-1,4-бензохінонмоноіміни

3,5-Диметил-N-етилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін 6.1196. Вихід 75%, т.пл. 119–120°С. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 1.52 т (3H, CH₂Me, *J* 7.8 Гц), 2.36 с (6H, 3,5-Me), 3.34–3.41 м (2H, CH₂Me), 6.50 с (2H, H^{2,6}). Знайдено, %: N 6.10, 6.29. С₁₀Н₁₃NO₃S. Обчислено, %: N 6.16.

3,5-Диметил-N-пропілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімін 6.119в. Вихід 61%, т.пл. 91–93°С. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 1.10–3.36 м (7Н, *н*-Pr), 2.35 с (6Н, 3,5-Ме), 6.50 с (2H, H^{2,6}). Знайдено, %: N 5.65, 5.88. С₁₁Н₁₅NO₃S. Обчислено, %: N 5.80.

3,5-Диметил-N-фенілсульфініл-1,4-бензохінонмоноімін 6.120а. Вихід 82%, т.пл. 79–81°С. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 2.34 с (6Н, 3,5-Ме), 6.42 с (2Н, Н^{2,6}), 7.55–7.83 м (5Н, Рh). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.ч.: 21.50 (3,5-Ме), 125.51 (С^{2',6'}), 129.39 (С^{3',5'}), 131.92 (С^{4'}), 132.26 (С^{2,6}), 145.95 (С^{1'}), 146.22 (С^{3,5}), 161.99 (С=N), 186.20 (С=О). Знайдено, %: N 5.21, 5.45. С₁₄Н₁₃NO₂S. Обчислено, %: N 5.40.

3,5-Диметил-N-(4-метоксифеніл)сульфініл-1,4-бензохінонмоноімін 6.1206. Вихід 80%, т.пл. 82–84°С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.ч.: 2.33 с (6H, 3,5-Me), 3.87 с (3H, 4-<u>Me</u>OC₆H₄), 6.41 с (2H, H^{2,6}), 7.04 д (2H, H^{3',5'}, 4-MeOC₆H₄, *J* 8.7 Гц), 7.77 д (2H, H^{2',6'}, 4-MeOC₆H₄, *J* 8.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м.ч.: 21.53 (3,5-Me), 55.61 (MeO), 114.91 (C^{3',5'}), 127.38 (C^{2',6'}), 132.17 (C^{2,6}), 137.39 (C^{1'}), 146.23 (C^{3,5}), 160.98 (C=N), 162.64 (C^{4'}), 186.16 (C=O). Знайдено, %: N 4.59, 4.83. C₁₅H₁₅NO₃S. Обчислено, %: N 4.84. **N-(2,6-Диметил-1-метокси-4-оксоциклогекса-2,5-дієн-1-іл)метансульфамід 6.123а.** Вихід 78%, т.пл. 172–173°С. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 2.07 с (6H, 2,6-Ме), 2.99 с (3H, MeSO₂), 3.04 с (3H, MeO), 5.28 уш.с (1H, NH), 6.31 с (2H, H^{3,5}). Знайдено, %: N 5.65, 5.87. С₁₀Н₁₅NO₄S. Обчислено, %: N 5.71.

N-(2,6-Диметил-4-оксоциклогекса-1-етокси-2,5-дієн-1-іл)метансульфамід 6.1236. Вихід 59%, т.пл. 138–140°С. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 1.38 т (3H, CH₂<u>Me</u>, *J* 7.8 Гц), 2.07 с (6H, 2,6-Me), 2.99–3.07 м (2H, C<u>H</u>₂Me), 3.03 с (3H, MeO), 5.19 уш.с (1H, NH), 6.30 с (2H, H^{3,5}). Знайдено, %: N 5.34, 5.55. С₁₁H₁₇NO₄S. Обчислено, %: N 5.40.

N-(2,6-Диметил-4-оксо-1-пропоксициклогекса-2,5-дієн-1-іл)метансульфамід 6.123в. Вихід 45%, т.пл. 106–109°С. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 1.02–3.00 м (7Н, *н*-Pr), 2.06 с (6Н, 2,6-Ме), 3.02 с (3Н, МеО), 5.01 уш.с (1Н, NН), 6.30 с (2Н, Н^{3,5}). Знайдено, %: N 5.01, 5.20. С₁₂Н₁₉NO₄S. Обчислено, %: N 5.12.

N-[2,6-Диметил-4-оксо-1-(пропан-2-ілокси)циклогекса-2,5-дієн-1-іл]фенілсульфамід 6.123г. Вихід 66%, т.пл. 122–123°С. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 1.08 д (6Н, СН<u>Ме</u>₂, *J* 6.3 Гц), 1.76 с (6Н, 2,6-Ме), 3.52–3.60 м (1Н, С<u>Н</u>Ме₂), 5.53 уш.с (1Н, NН), 6.11 с (2Н, Н^{3,5}), 7.45–7.79 м (5Н, Рh). Знайдено, %: N 4.07, 4.21. С₁₇Н₂₁NO₄S. Обчислено, %: N 4.18.

N-[2,6-Диметил-1-(2-метилпропокси)-4-оксоциклогекса-2,5-дієн-1-іл]фенілсульфамід 6.123д. Вихід 47%, т.пл. 135–137°С. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 0.88 д (6Н, CH₂CH<u>Me₂</u>, *J* 6.6 Гц), 1.72 с (6Н, 2,6-Ме), 1.72–1.82 м (1Н, CH₂C<u>H</u>Me₂), 2.74 д (2Н, C<u>H</u>₂CHMe₂, *J* 6.6 Гц), 5.44 уш.с (1Н, NH), 6.11 с (2Н, H^{3,5}), 7.46–7.79 м (5Н, Ph). Знайдено, %: N 3.95, 4.15. C₁₈H₂₃NO₄S. Обчислено, %: N 4.01.

N-[2,6-Диметил-4-оксо-1-пентоксициклогекса-2,5-дієн-1-іл]фенілсульфамід 6.123е. Вихід 45%, т.пл. 109–111°С. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 0.85–2.98 м (11Н, (CH₂)₄Me), 1.71 с (6H, 2,6-Me), 5.25 уш.с (1H, NH), 6.10 с (2H, H^{3,5}), 7.45–7.76 м (5H, Ph). Знайдено, %: N 3.81, 4.06. С₁₉H₂₅NO₄S. Обчислено, %: N 3.85.

N-[2,6-Диметил-4-оксоциклогекса-1-циклогекса-2,5-дієн-1-іл]фенілсульфамід 6.123ж. Вихід 71%, т.пл. 85–88°С. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 1.21–3.59 м (11Н, Су), 1.93 с (6H, 2,6-Ме), 6.50 с (1H, NH), 6.59 с (2H, H^{3,5}), 7.51–7.92 м (5H, Ph). Знайдено, %: N 3.60, 3.76. С₂₀H₂₅NO₄S. Обчислено, %: N 3.73.

4-Метил-N-[1-(2-метилпропокси)-4-оксоциклогекса-2,3,5,6-тетрахлор-2,5дієн-1-іл]фенілсульфамід 6.1233. Вихід 84%, т.пл. 177–179°С. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 0.90 д (6H, CH₂CH<u>Me₂</u>, *J* 6.3 Гц), 1.81–1.91 м (1H, CH₂C<u>H</u>Me₂), 2.44 с (3H, 4-<u>MeC₆H₄), 2.88 д (2H, CH₂CHMe₂, *J* 6.3 Гц), 4.90 уш.с (1H, NH), 7.32 д (2H, H^{3',5'}, 4-MeC₆H₄, *J* 7.8 Гц), 7.82 д (2H, H^{2',6'}, 4-MeC₆H₄, *J* 7.8 Гц). Знайдено, %: N 2.75, 3.00. С₁₇H₁₇Cl₄NO₄S. Обчислено, %: N 2.96.</u>

4-Метил-N-[4-оксо-1-пентокси-2,3,5,6-тетрахлорциклогекса-2,5-дієн-1іл]фенілсульфамід 6.123и. Вихід 82%, т.пл. 160–162°С. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 0.85–3.14 м (11H, (CH₂)₄Me), 2.44 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 5.65 уш.с (1H, NH), 7.28 д (2H, H^{3',5'}, 4-MeC₆H₄, *J* 8.8 Гц), 7.56 д (2H, H^{2',6'}, 4-MeC₆H₄, *J* 8.8 Гц). Знайдено, %: N 2.70, 2.98. С₁₈H₁₉Cl₄NO₄S. Обчислено, %: N 2.87.

4-Метил-N-[4-оксо-2,3,5,6-тетрахлор-1-циклопентоксициклогекса-2,5-дієн-1-іл]фенілсульфамід 6.123к. Вихід 48%, т.пл. 109–110°С. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 1.21–3.76 м (11H, Cy), 2.42 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 6.51 уш.с (1H, NH), 7.37 д (2H, H^{3',5'}, 4-MeC₆H₄, *J* 8.2 Гц), 7.78 д (2H, H^{2',6'}, 4-MeC₆H₄, *J* 8.2 Гц). Знайдено, %: N 2.80, 2.98. C₁₉H₁₉Cl₄NO₄S. Обчислено, %: N 2.81. Адукти N-алкіл(арил)амінокарбоніл-1,4-бензохінонімінів зі спиртами 6.147-6.149

3,5-Диметил-4-метокси-4-феніламінокарбоніламіноциклогекса-2,5-дієн-1он 6.147а. Вихід 62 %. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 7.14–7.45 м (5H, Ph), 7.08 уш.с (1H, N¹H), 6.31 с (2H, H^{2,6}), 5.62 уш.с (1H, N²H), 3.02 с (3H, OMe), 1.95 с (6H, C^{3,5}H₃).

3,5-Диметил-4-феніламінокарбоніламіно-4-етоксициклогекса-2,5-дієн-1-он 6.1476. Вихід 5 %. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 7.26–7.50 м (5H, Ph), 7.18 уш.с (1H, N¹H), 6.30 с (2H, H^{2,6}), 5.99 уш.с (1H, N²H), 6.130 с (6H, C^{3,5}H₃), 3.72–3.79 д.д (2H, CH₂ в OEt), 0.85–0.90 тр (3H, Me в OEt).

3,5-Диметил-4-пропокси-4-феніламінокарбоніламіноциклогекса-2,5-дієн-1-он 6.147в. Вихід 94 %. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 7.07–7.30 м (5H, Ph), 6.84 уш.с (1H, N¹H), 6.29 уш. с (2H, H^{2,6}), 5.42 уш.с (1H, N²H), 1.98 с (6H, C^{3,5}H₃), 3.04–3.08 тр (2H, CH₂ в О-*н*-Pr), 1.52–1.64 д.д (2H, CH₂ в О-*н*-Pr), 0.88–0.93 тр (3H, Me в О-*н*-Pr).

4-Бутокси-3,5-диметил-4-феніламінокарбоніламіноциклогекса-2,5-дієн-1он 6.147г. Вихід 35 %. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 7.06–7.30 м (5H, Ph), 7.03 уш.с (1H, N¹H), 6.29 с (2H, H^{2,6}), 5.55 уш.с (1H, N²H), 1.98 с (6H, C^{3,5}H₃), 0.87–3.12 м (9H, *н*-Bu).

3,5-Диметил-4-[(4-метилфеніл)амінокарбоніламіно]-4-метоксициклогекса2,5-дієн-1-он 6.147д. Вихід 82 %. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 7.14 с (4H, 4-MeC₆H₄), 6.53 уш.с (1H, N¹H), 6.31 уш. с (2H, H^{2,6}), 5.35 уш.с (1H, N²H), 3.01 с (3H, OMe), 2.32 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 1.95 уш. с (6H, C^{3,5}H₃).

3,5-Диметил-4-[(4-метилфеніл)амінокарбоніламіно]-4-етоксициклогекса-2,5-дієн-1-он 6.147е. Вихід 3 %. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 7.00–7.21 д.д (4Н, *J* 8.4 Гц), 6.84 уш.с (1H, N¹H), 6.27 с (2H, H^{2,6}), 5.33 уш.с (1H, N²H), 2.34 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 1.97 с (6H, C^{3,5}H₃), 3.72–3.79 д.д (2H, O<u>CH₂</u>CH₃), 0.85–0.90 т (3H, OCH₂<u>CH₃</u>).

3,5-Диметил-4-метокси-4-(феніламінокарбоніламіно)-2,6-дихлор-2,5-дієнциклогекса-1-он 6.147ж. Вихід 15 %. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 7.34–7.52 м (5H, Ph), 7.03 уш.с (1H, N¹H), 6.15 уш.с (1H, N²H), 3.00 с (3H, OMe), 2.10 с (6H, C^{3,5}H₃).

4-Метокси-4-феніламінокарбоніламіно-3,5-дихлорциклогекса-2,5-дієн-1он 6.1473. Вихід 95 %, т.пл. 182–184°С. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 7.13–7.37 м (5Н, Ph), 6.70 с (2H, H^{2,6}), 6.52 уш.с (1H, N¹H), 5.52 уш.с (1H, N²H), 3.19 с (3H, OMe). Знайдено, %: 8.43, 8.60. С₁₄H₁₂Cl₂N₂O₃. Обчислено, %: N 8.56.

4-Бутиламінокарбоніламіно-3,5-диметил-4-метоксициклогекса-2,5-дієн-1он 6.147и. Вихід 82 %, т.пл. 129–130°С. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 6.29 с (2H, H^{2,6}), 5.48 уш.с (1H, N¹H), 4.88 кв (1H, N²H), 3.00 с (3H, OMe), 1.94 с (6H, H^{3,5}), 0.87–3.15 м (9H, Bu). Знайдено, %: N 10.45, 10.61. С₁₄H₂₂N₂O₃. Обчислено, %: N 10.52.

4-Бутиламінокарбоніламіно-3,5-диметил-4-пропоксициклогекса-2,5-дієн-1-он 6.147к. Вихід 45 %, т.пл. 121–122°С. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 6.25 с (2H, H^{2,6}), 5.24 уш.с (1H, N¹H), 4.81 кв (1H, N²H), 1.94 с (6H, H^{3,5}), 0.93–3.16 м (9H, Bu), 3.00– 3.04 т (2H, O<u>CH₂CH₂CH₃), 1.50–1.57</u> д.д (2H, OCH₂<u>CH₂CH₃), 0.87–0.92</u> т (3H, OCH₂CH₂<u>CH₃). Знайдено, %: N 9.41, 9.59.</u> С₁₆H₂₆N₂O₃. Обчислено, %: N 9.52. **4-**(*Трет*-бутил)амінокарбоніламіно-3,5-диметил-4-метоксициклогекса-2,5дієн-1-он 6.147л. Вихід 80 %, т.пл. 192–194°С. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 6.31 с (2H, H^{2,6}), 5.31 уш.с (1H, N¹H), 4.68 уш. с (1H, N²H), 2.99 с (3H, OMe), 1.95 с (6H, H^{3,5}), 1.27 с (9H, *t*-Bu). Знайдено, %: N 10.46, 10.62. С₁₄H₂₂N₂O₃. Обчислено, %: N 10.52.

4-(*Трет***-бутил)амінокарбоніламіно-4-етоксициклогекса-2,5-дієн-1-он 6.147м.** Вихід 81 %, т.пл. 185–186°С. Спектр ЯМР ¹Н, б, м.ч.: 6.24 с (2H, H^{2,6}), 5.33 уш.с (1H, N¹H), 4.42 уш. с (1H, N²H), 1.95 с (6H, H^{3,5}), 1.33 с (9H, *t*-Bu), 3.09–3.13 д.д (2H, CH₂ в OEt), 1.10–1.15 тр (3H, Me в OEt). Знайдено, %: N 9.82, 10.04. С₁₅H₂₄N₂O₃. Обчислено, %: N 9.99.

3,5-Диметил-4-метокси-4-циклогексиламінокарбоніламіноциклогекса-2,5дієн-1-он 6.147н. Вихід 79 %, т.пл. 177–179°С. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 6.30 уш. с (2H, H^{2,6}), 5.40 уш. с (1H, N¹H), 4.77 д (1H, N²H, *J* 8.1 Гц), 3.00 с (3H, OMe), 1.94 с (6H, H^{3,5}), 1.00–3.53 м (11H, *cyclo*-C₆H₁₄). Знайдено, %: N 9.46, 9.69. С₁₆H₂₄N₂O₃. Обчислено, %: N 9.58.

3,5-Диметил-4-циклогексиламінокарбоніламіно-4-етоксициклогекса-2,5дієн-1-он 6.1470. Вихід 35 %, т.пл. 140–141°С. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 6.26 с (2H, H^{2,6}), 5.16 с (1H, N¹H), 4.66 д (1H, N²H, *J* 9 Гц), 1.95 с (6H, H^{3,5}), 3.11–3.16 д.д (2H, CH₂ в OEt), 1.12–1.17 тр (3H, Me в OEt), 1.08–3.51 м (11H, *cyclo*-C₆H₁₄). Знайдено, %: N 9.03, 9.21. С₁₇H₂₆N₂O₃. Обчислено, %: N 9.14.

За,7-Диметил-7а-метокси-3-феніл-За,7а-дигідро-1*H*-бензімідазол-2,5(3*H*,4*H*)діон 6.148а. Вихід 93 %, т.пл. 180–182°С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 7.14–7.42 м (5H, Ph), 6.69 уш. с (1H, NH), 6.09 кв (1H, H⁶), 3.50 с (3H, OMe), 2.53–2.73 д.д (2H, C⁴H₂, *J* 15.6 Гц), 2.03 д (3H, C⁷H₃), 1.35 с (3H, C^{3a}H₃). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.ч.: 195.03 (C⁵), 157.68 (C²), 153.51 (C⁷), 146.68 (C⁶), 134.34 (C^{4'}), 129.41 (C^{3'}), 129.27 (C^{1'}), 128.37 (C^{2'}), 128.22 (C^{2'}), 87.93 (C^{7a}), 67.33 (C^{3a}), 52.03 (С в ОМе), 47.90 (C⁴), 19.51 (Ме у С^{3a}), 17.68 (Ме у С⁷). Знайдено, %: N 9.64, 9.87. С₁₆Н₁₈N₂O₃. Обчислено, %: N 9.78.

За,7-Диметил-3-феніл-7а-етокси-За,7а-дигідро-1*H*-бензімідазол-2,5(3*H*,4*H*)діон 6.1486. Вихід 96 %, т.пл. 218–219. °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 7.26–7.50 м (5H, Ph), 5.91 уш. с (1H, NH), 6.00 уш. с (1H, H⁶), 2.58–2.71 д.д (2H, C⁴H₂, *J* 15 Гц), 2.21 д (3H, C⁷H₃), 1.33 с (3H, C^{3a}H₃), 3.68–3.75 д.д (2H, CH₂ в OEt), 1.22–1.27 тр (3H, Me в OEt). Знайдено, %: N 9.28, 9.40. С₁₇H₂₀N₂O₃. Обчислено, %: N 9.33.

За,7-Диметил-3-(4-метилфеніл)-7а-метокси-За,7а-дигідро-1*H*-бензімідазол-**2,5(3***H*,4*H*)-діон 6.148д. Вихід 69 %, т.пл. 156–157 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 7.02– 7.21 д.д (4H, 4-МеС₆<u>H</u>₄, *J* 8.4 Гц), 6.40 уш. с (1H, NH), 6.10 к (1H, H⁶), 3.49 с (3H, OMe), 2.52–2.71 д.д (2H, C⁴H₂, *J* 15.6 Гц), 2.36 с (3H, 4-<u>Me</u>C₆H₄), 2.03 д (3H, C⁷H₃), 1.34 с (3H, C^{3a}H₃). Знайдено, %: N 9.25, 9.39. С₁₇H₂₀N₂O₃. Обчислено, %: N 9.33.

За,7-Диметил-3-(4-метилфеніл)-7а-етокси-3а,7а-дигідро-1*H*-бензімідазол-**2,5(3***H*,4*H*)-діон 6.148е. Вихід 82 %, т.пл. 174–175.°С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 7.00– 7.21 д.д (4H, 4-MeC₆H₄, *J* 8.4 Гц), 6.42 уш. с (1H, NH), 6.11 кв (1H, H⁶), 3.64–3.70 д.д (2H, CH₂ в OEt), 2.52–2.69 д.д (2H, C⁴H₂, *J* 15.6 Гц), 2.36 с (3H, Me в 4-MeC₆H₄), 2.05 д (3H, C⁷H₃), 1.34 с (3H, C^{3a}H₃), 1.12–1.17 тр (3H, Me в OEt). Знайдено, %: N 8.86, 9.01. С₁₈H₂₂N₂O₃. Обчислено, %: N 8.91.

За,7-Диметил-7а-метокси-3-феніл-4,6-дихлор-За,7а-дигідро-1*H*-бензімідазол-**2,5(3***H*,4*H*)-діон 6.148ж. Вихід 30 %. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 7.24–7.50 м (5H, Ph), 7.34 уш. с (1H, NH), 4.60 с (1H, H⁴), 3.56 с (3H, OMe), 2.57 с (3H, C⁷H₃), 1.46 с (3H, C³^aH₃).

4,7а-Диметил-1-феніл-7,7а-дигідро-1*Н*-бензімідазол-2,6-діон 6.149а. Вихід 98 %, т.пл. 248–250°С. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.ч.: 7.29–7.50 м (5H, Ph), 6.50 кв (1H, H⁵), 2.92–3.12 д.д (2H, C⁷H₂, *J* 15.6 Гц), 2.40 д (3H, CH₃, *J* 1.5 Гц), 1.40 д (3H, C^{7a}H₃). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.ч.: 192.92 (C⁶), 188.56 (C²), 163.92 (C^{3a}), 146.42 (C⁴), 135.67 (C^{1'}), 134.49 (C⁵), 129.47 (C^{3'}), 128.00 (C^{4'}), 126.64 (C^{2'}), 69.88 (C^{7a}), 50.67 (C⁷), 24.30 (Me y C⁴), 17.38 (Me y C^{7a}). Знайдено, %: N 10.97, 11.13. С₁₅H₁₄N₂O₂. Обчислено, %: N 11.02.

4,7а-Диметил-1-(4-метилфеніл)-7,7а-дигідро-1*H*-бензімідазол-2,6-діон 6.1496. Вихід 88 %, т.пл. 192–194°С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 7.13–7.25 д.д (4H, 4-МеС₆H₄, *J* 8.1 Гц), 6.49 уш. с (1H, H⁵), 2.90–3.09 д.д (2H, 2H⁷, *J* 15.0 Гц), 2.39 д (3H, C⁴H₃, *J*_{4,5} 1.5 Гц), 2.39 с (3H, Me в 4-МеС₆H₄). 1.38 с (3H, C^{7a}H₃). Знайдено, %: N 10.35, 10.50. С₁₆H₁₆N₂O₂. Обчислено, %: N 10.44.

4,7а-Диметил-1-феніл-5-хлор-7,7а-дигідро-1*H*-бензімідазол-2,6-діон **6.149**в. Вихід 60 %. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 7.26–7.48 м (5H, Ph), 2.99–3.34 д.д (2H, C⁷H₂, J 1.5 Гц), 2.55 с (3H, C⁴H₃), 1.41 с (3H, C^{7a}H₃).

4,7а-Диметил-1-феніл-7-хлор-7,7а-дигідро-1*H*-бензімідазол-2,6-діон 6.149г. Вихід 26 %. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 7.26–7.48 м (5H, Ph), 6.73 кв (1H, H⁵, *J*_{4,5} 1.2 Гц), 4.81 с (1H, H⁷), 2.45 д (3H, C⁴H₃, *J*_{4,5} 1.2 Гц), 1.54 с (3H, C^{7a}H₃).

4,7а-Диметил-1-феніл-5,7-дихлор-7,7а-дигідро-1*Н*-бензімідазол-2,6-діон **6.149**д. Вихід 55 %. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.ч.: 7.24–7.50 м (5H, Ph), 4.85 с (1H, H⁷), 2.57 с (3H, C⁴H₃), 1.56 с (3H, C^{7a}H₃).

N-Карбамоїл-1,4-бензохіноніміни 6.150, 6.151

1-(4-Оксоциклогекса-2,5-дієніліден)сечовина 6.150а. Вихід 40%, т.пл. 90– 91°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 5.41 уш.с (1H, NH₂), 5.83 уш.с (1H, NH₂), 6.61 д.д (1H, H⁶, J 2.4, 12.9 Гц), 6,70 д.д (1H, H², J 2.4, 12.9 Гц), 7.10 д.д (1H, H⁵, J 2.4, 12.9 Гц), 7.26 д.д (1H, H³, J 2.4, 12.9 Гц). Знайдено, %: N 17.86, 17.69. С₇H₆N₂O₂. Обчислено, %: N 18.66.

1-(3-Метил-4-оксоциклогекса-2,5-дієніліден)сечовина 6.1506. Вихід 45%, т.пл. 121–122°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: *Z*-изомер (60%): 2.05 уш.с (3Н, 3-Ме), 5.41 уш.с (1H, NH₂), 5.89 уш.с (1H, NH₂), 6.67 д (1H, H⁵, *J* 9.3 Гц), 7.03 д.д (1H, H⁶, *J* 2.1, 9.3 Гц), 7.05 уш.с (1H, H²); *E*-ізомер (40%): 2.07 уш.с (3H, 3-Ме), 5.41 уш.с (1H, NH₂), 5.89 уш.с (1H, NH₂), 6.58 д (1H, H⁵, *J* 9.3 Гц), 6.90 уш.с (1H, H²), 7.20 д.д (1H, H⁶, *J* 2.1, 9.3 Гц). Знайдено, %: N 17.64, 16.35. С₈H₈N₂O₂. Обчислено, %: N 17.06.

1-(2-Метил-4-оксоциклогекса-2,5-дієніліден)сечовина. 6.150в Вихід 42%, т.пл. 137–138°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.18 д (3H, 2-Me, *J* 1.5 Гц), 5.32 уш.с (1H, NH₂), 5.73 уш.с (1H, NH₂), 6.53 д.д (1H, H⁵, *J* 2.1, 9.3 Гц), 6.54 уш.с (1H, H³), 7.18 д (1H, H⁶, *J* 9.3 Гц). Знайдено, %: N 16.49, 16.71. С₈H₈N₂O₂. Обчислено, %: N 17.06.

1-(2,3-Диметил-4-оксоциклогекса-2,5-дієніліден)сечовина. 6.150г Вихід 40%, т.пл. 129–130°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.05 с (3H, 2-Me), 2.16 с (3H, 3-Me), 5.24 уш.с (1H, NH₂), 5.45 уш.с (1H, NH₂), 6.53 д (1H, H⁵, *J* 9 Гц), 7.13 д (1H, H⁶, *J* 9 Гц). Знайдено, %: N 15.57, 15.61. С₉H₁₀N₂O₂. Обчислено, %: N 15.72.

1-(2,5-Диметил-4-оксоциклогекса-2,5-дієніліден)сечовина. 6.150д Вихід 55%, т.пл. 159–160°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.01 д (3H, 2-Me, *J* 1.8 Гц), 2.15 д (3H, 5-Me, *J* 1.8 Гц), 5.32 уш.с (1H, NH₂), 5.81 уш.с (1H, NH₂), 6.52 с (1H, H³), 6.97 с (1H, H⁶). Знайдено, %: N 15.23, 15.42. С₉H₁₀N₂O₂. Обчислено, %: N 15.72.

1-(2,6-Диметил-4-оксоциклогекса-2,5-дієніліден)сечовина. 6.150е Вихід 40%, т.пл. 173–174°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.23 с (6H, 2,6-Me), 5.54 уш.с (2H, NH₂), 6.40 уш.с (2H, H^{3,5}). Знайдено, %: N 14.87, 14.96. С₉H₁₀N₂O₂. Обчислено, %: N 15.72.

1-(3,5-Диметил-4-оксоциклогекса-2,5-дієніліден)сечовина. 6.150ж Вихід 45%, т.пл. 139–140°С. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.ч.: 2.05 с (6Н, 3,5-Ме), 5.37 уш.с (1H, NH₂), 5.78 уш.с (1H, NH₂), 6.83 уш.с (1H, H⁶), 7.01 уш.с (1H, H²). Знайдено, %: N 15.58, 16.37. С₉H₁₀N₂O₂. Обчислено, %: N 15.72.

1-(1-Метокси-2,6-диметил-4-оксоциклогекса-2,5-дієніл)сечовина 6.151а Вихід 43%, т.пл. 185–186 °С. Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆), б, м.ч.: 1.82 уш.с (6Н, 2,6-Ме), 2.89 уш.с (3H, MeO), 5.62 уш.с (2H, NH₂), 6.13 уш.с (2H, H^{3,5}), 6.76 уш.с (1H, NH). Знайдено, %: N 14.86, 15.04. С₈Н₁₀N₂O₃. Обчислено, %: N 15.39.

1-(2,6-Диметил-1-етокси-4-оксоциклогекса-2,5-дієніл)сечовина 6.1516 Вихід 55%, т.пл. 156–157 °С. Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆), б, м.ч.: 1.07–1.11 т (3H, CH₂C<u>H₃</u>), 1.84 уш.с (6H, 2,6-Me), 3.01–3.05 д.д (2H, C<u>H</u>₂CH₃), 5.58 уш.с (2H, NH₂), 6.10 уш.с (2H, H^{3,5}), 6.78 уш.с (1H, NH). Знайдено, %: N 12.05, 12.34. С₁₁Н₁₆N₂O₃. Обчислено, %: N 12.49.

ДОДАТОК В Спектри ЯМР ¹Н синтезованих сполук

Таблиця В.1

Спектри ЯМР¹Н (CDCl₃) сполук **2.16б,д, 2.18б,в,д, 2.20б,ж, 2.22ж, 2.39б, 2.41б, 2.44б, 2.46б, 2.50б, 2.52б** (відносно ТМС)

	Хімічні зсуви, б, м.ч.		
Сполуки	протонів хіноїдного ядра	протонів групи Ar'C=N	протонів групи 4-X-С ₆ Н ₄ SO ₂
2.166	6.78 д (1H, H ⁶), 7.16 д (1H, H ³), 7.04 д.д (1H, H ⁵)	7.42–7.80 м (5Н)	7.31–7.86 д.д (4Н), 2.44 с (3Н, СН ₃)
2.16д	7.21 д (1H, H ³), 7.05 д.д (1H, H ⁵), 6.82 д (1H, H ⁶)	7.44–7.79 м (5Н)	7.67–7.86 д.д (4Н)
2.186	7.19 c (2H, H ³ , H ⁵)	7.43–7.79 м (5Н)	7.31–7.87 д.д (4Н), 2.44 с (3Н, CH ₃)
2.18в	7.22 c $(2H, H^3, H^5)$	7.44-7.80 м (5Н)	7.53-8.00 м (5Н)
2.18д	$7.23 c (2H, H^3, H^5)$	7.45-7.79 м (5Н)	7.68–7.87 д.д (4Н)
2.206	6.99 c (1H, H ⁵)	7.44–7.80 м (5Н)	7.32–7.87 д.д (4Н), 2.44 с (3Н, СН ₃)
2.20ж	6.97 c (1H, H ⁵)	7.42–7.74 д.д (4Н)	7.32–7.85 д.д (4Н), 2.44 с (3Н, СН ₃)
2.22ж	_	7.42–7.71 д.д (4Н)	7.33–7.92 д.д (4H), 2.45 с (3H, CH ₃)
2.396	6.63 д (1H, H ⁶), 2.12 д [3H, (CH ₃) ⁵], 2.29 с [3H, (CH ₃) ³]	7.46–7.77 м (5Н)	7.66–7.87 д.д (4Н)
2.416	2.29 c (6H, CH ₃)	7.46–7.76 м (5Н)	7.67–7.86 д.д (4Н)
2.446	6.55 д (1H, H ⁵), 2.02 с [3H, (CH ₃) ⁶], 2.30 с [3H, (CH ₃) ²]	7.43-7.82 м (5Н)	7.64–7.87 д.д (4Н)
2.466	2.29 c (6H, CH ₃)	7.41–7.79 м (5Н)	7.62–7.86 д.д (4Н)
2.506	7.46 c $(2H, H^3 H^5)$	7.43–7.80 м (5Н)	7.32–7.87 д.д (4H), 2.44 с (3H, CH ₃)
2.526	7.27 c $(1H, H^5)$	7.45-7.78 м (5Н)	7.31–7.87 д.д (4H), 2.43 с (3H, CH ₃)

Спектри ЯМР¹Н (CDCl₃) сполук **3.4а**, **3.10б**, **3.11а–в**, **3.13а–в**, **3.14а, в**, **3.21а–в**, **3.22а, б**, **3.23а, б**, **3.24б**, **3.25а–в**, – **3.27а–в**

0	Хімічні зсуви, б, м.ч.		
Сполуки	протонів хіноїдного ядра	протонів групи Ar	
3.4a	8.31 д (1H, H ⁵), 6.84 д (1H, H ⁶)	7.59–8.32 м (5Н)	
3.106 (E)	4.74 д (1H, H ⁶), 6.33 к (1H, H ⁵),	7.40-7.90 д.д (4Н),	
	7.11 д (1H, H ³)	2.48 c (3H, CH ₃)	
3.106 (Z)	4.72 д (1Н, Н ⁶), 4.81 к (1Н, Н ⁵),	7.40–7.90 д.д (4Н),	
	8.37 д (1H, H ³).	2.48 c (3H, CH ₃)	
3.11 a	8.17 д (1Н, Н ⁵), 6.61–6.65 д.д (1Н, Н ⁶),	7.57-8.04 м (5Н)	
	6.57 к (1H, H ²), 2.07 д (3H, CH ₃ ³)		
3.116	8.18 д (1Н, Н ⁵), 6.60–6.64 д.д (1Н, Н ⁶),	7.38–7.90 д.д (4Н),	
	6.57 к (1Н, Н ²), 2.06 д (3Н, СН ₃ ³)	2.47 c (3H, CH ₃)	
3.11в	8.10 д (1Н, Н ⁵), 6.67–6.71 д.д (1Н,Н ⁶),	7.81-8.88 м (4Н)	
	6.61 к (1H, H ²), 2.08 д (3H, CH ₃ ³)		
3.13a	6.52 к (1Н, Н ²), 6.32 д (1Н, Н ⁵),	7.58–8.07 м (5Н)	
	4.54 к (1Н, Н [•]), 2.09 д (3Н, СН ₃ [•])		
3.136	6.50 к (1H, H ²), 6.34 д (1H, H ³),	7.39–7.92 д.д (4Н),	
	4.52 к (1H, H ^o), 2.08 д (3H, CH ₃ ^o)	2.47 c (3H,CH ₃)	
3.13в	$6.56 \text{ K} (1\text{H}, \text{H}^2), 6.20 \text{ g} (1\text{H}, \text{H}^3),$	7.82–8.91 м (4Н)	
	$4.57 \text{ K} (1\text{H}, \text{H}^3), 2.10 \text{ g} (3\text{H}, \text{CH}_3^3)$		
3.14 a	$6.46 \times (1H, H^2), 6.43 \neq (1H, H^2),$	7.58-8.07 м (5Н)	
2.14	$4./2 \text{ K} (1\text{H}, \text{H}^2), 2.09 \text{ J} (3\text{H}, \text{CH}_3^2)$	7.92.9.01 (4 U)	
3.14 B	0.30 K (1H, H), 0.32	/.82–8.91 M (4H)	
2 210	$4.74 \text{ K} (1\text{H}, \text{H}), 2.10 \text{ J} (5\text{H}, \text{CH}_3)$	7.50, 8.04 x (511)	
3.21a 3.215	8.71 C (111, 111), 2.20 C (311, C113)	$7.39-8.04 \text{ M} (3\Pi)$	
3.210 3.21p	8.72 C (1H, H), 2.25 C (5H, CH ₃)	7 82 8 87 x (4H)	
3.21B	$\frac{6.62 \text{ (III, II)}, 2.20 \text{ (GII, CII3)}}{6.64 \text{ (III, H}^5), 2.25 \text{ (GII, CII3)}}$	7.50, 8,06 M (5H)	
3.22a 3.225	$6.66 \text{ c} (111, 11^5), 2.23 \text{ c} (311, CH_3^3)$	$7.39-7.94 \text{ m} \text{ m} (AH) 2.49 \text{ c} (3H \text{ CH}_2)$	
3.220	$6.80 c (1H, H^5) 2.29 c (3H, CH_3^3)$	7 59–8 07 м (5Н)	
3.23a	6.83 c (111, 113), 2.23 c (311, 0113)	$7.38-7.94 \text{ m} \text{ (AH)} 2.48 \text{ c} (3\text{H} \text{ CH}_2)$	
3 246	$252 c (3H CH_3^3)$	7 35–7 90 л л (4Н), 2.46 с (3Н, СНз)	
3 259	$840 c (1H H^5) 669 \kappa (1H H^2)$	7 58–8 04 м (5Н)	
01204	$2.08 \pi (3H, CH_3^3)$		
3.256	$8.41 \text{ c} (1\text{H}, \text{H}^5), 6.68 \text{ K} (1\text{H}, \text{H}^2),$	7.37–7.91 д.д (4Н), 2.47 с (3Н, СНз)	
	2.07 д (3H, CH ₃ ³)		
3.25в	$8.31 \text{ c} (1\text{H}, \text{H}^5), 6.73 \text{ \kappa} (1\text{H}, \text{H}^2),$	7.82-8.88 м (4Н)	
	2.09 д (3H, CH ₃ ³)		
3.26a	8.67 с (1H, H ⁵), 6.74 к (1H, H ²),	7.57-8.04 м (5Н)	
	2.07 д (3H, CH ₃ ³)		
3.265	$8.69 \text{ c} (1\text{H}, \text{H}^5), 6.72 \text{\kappa} (1\text{H}, \text{H}^2),$	7.37–7.91 д.д (4Н), 2.47 с (3Н, СН ₃)	
	<u>2.07 д (3H, CH₃³)</u>		
3.26в	8.58 с (1H, H ⁵), 6.78 к (1H, H ²),	7.82-8.88 м (4Н)	
	2.08 д (3H, CH ₃ ³)		
3.27a	$8.45 \text{ c} (1\text{H}, \text{H}^3), 2.23 \text{ c} (3\text{H}, \text{CH}_3^3)$	7.59-8.04 м (5Н)	
3.276	$8.46 \text{ c} (1\text{H}, \text{H}^3), 2.22 \text{ c} (3\text{H}, \text{CH}_3^3)$	7.39–7.90 д.д (4Н), 2.48 с (3Н, СН ₃)	
3.27в	$8.35 c (1H, H^3), 2.23 c (3H, CH_3^3)$	7.83–8.87 м (4Н)	

Спектри ЯМР ¹Н (CDCl₃) сполук **3.29а–в**, **3.32а,б–3.38а,б**, **3.40а–в**, **3.42а–в**, **3.42в**, **3.45а–в**

.42а—в	, 3.4	26, 5	8.45а—в

Cramm	Хімічні зсуви, б, м.ч,	
Сполуки	протонів хіноїдного ядра	протонів групи Ar
2 20a (E)	2.06 д (3H, CH ₃), 6.82 к (1H, H ³),	7.56 8.04 x (5H)
5.29 a (<i>E</i>)	8.14–8.17 д.д. (1H, H ⁵), 6.67–6.70 д.д. (1H, H ⁶)	7.30—8.04 м (ЭП)
3 200 (7)	2.15 д (3H, CH ₃), 8.01 к (1H, H ³),	7 56_8 0/ м (5Н)
J.27 a (<i>L</i>)	6.90–6.93 д.д. (1H, H5), 6.67–6.70 д.д. (1H, H6)	7.50-0.04 M (511)
3 296 (E)	2.06 д (3H, CH ₃), 6.81 к (1H, H ³),	7.38–7.89 д.д. (4Н),
0.2)0(L)	8.15–8.18 д.д. (1Н, Н ⁵), 6.66–6.69 д.д. (1Н, Н ⁶)	2.47 c (3H, CH ₃)
3.296 (Z)	2.14 д (3H, CH ₃), 8.02 к (1H, H ³),	7.38–7.89 д.д. (4Н),
	6.89–6.92 д.д. (1Н, Н5), 6.66–6.69 д.д. (1Н, Н6)	2.47 c (3H, CH ₃)
3.29в (Е)	2.10 д (3H, CH ₃), 6.82 к (1H, H ³),	7.80–8.87 м (4Н)
	8.06–8.08 д.д. (1H, H ³), 6.72–6.75 д.д. (1H, H ⁹)	
3.29в (Z)	2.18 д (3H, CH ₃), 7.92 к (1H, H ³),	7.38–7.89 м (4Н)
	6.91–6.93 д.д. (1H, H5), 6.72–6.75 д.д. (1H, H°)	
3.32 a	$6.33 \text{ c} (1\text{H}, \text{H}^3), 2.02 \text{ c} (3\text{H}, \text{CH}_3)$	7.59–8.08 м (5Н)
3.326	$6.35 c (1H, H^3), 2.02 c (3H, CH_3)$	7.39–7.96 д.д (4H),
		$2.48 \text{ c} (3\text{H}, \text{CH}_3)$
3.33 a	$8.44 \text{ c} (1\text{H}, \text{H}^2), 2.29 \text{ c} (3\text{H}, \text{CH}_3)$	7.59-8.07 м (5Н)
3.336	$8.46 \text{ c} (1\text{H}, \text{H}^5), 2.29 \text{ c} (3\text{H}, \text{CH}_3)$	/.39–/.93 д.д (4Н),
2.24		$2.48 \text{ c} (3\text{H}, \text{CH}_3)$
3.34 a	6.29 C (1H, H), $6.91 C$ (1H, H), $1.94 C$ (3H, CH ₃)	7.59-8.08 M (5H)
3.346	0.31 C (IH, H), 0.90 C (IH, H),	7.40—7.95 Д.Д (4H), 2.48 с (2Ц, СЦ,)
$2.25_{\circ}(E)$	$\frac{1.93 \text{ C} (5\text{H}, \text{CH}_3)}{2.12 \text{ m} (111 \text{ H}^5) + 2.02 \text{ m} (111 \text{ H}^3) + 2.20 \text{ m} (211 \text{ CH})}$	$2.48 \text{ C}(5\text{H}, \text{CH}_3)$
3.358(E)	$7.12 (1\text{ H}, \text{H}), 8.02 (1\text{ H}, \text{H}), 2.20 (3\text{ H}, \text{CH}_3)$	7.59-8.08 M (5H)
3.35a (Z)	6.82 к (1H, H [*]), 8.39 д (1H, H [*]), 2.12 д (3H, CH ₃)	7.39-8.08 M (3H)
3.356 (E)	7.11 д (1Н, Н ⁵), 8.04 к (1Н, Н ³), 2.20 д (3Н, СН ₃)	/.38-/.89 Д.Д (4H), 2 47 с (2Ц, СЦ,)
		$2.47 \text{ C}(5\text{H}, \text{CH}_3)$
3.356 (Z)	6.82 к (1H, H ³), 8.40 д (1H, H ⁵), 2.12 д (3H, CH ₃)	7.36—7.89 Д.Д (4П), 2.47 с.(2Ц СЦ)
2 260 (E)	$(4.22 \pm (111 + 1^{5}) + 7.08 \pm (111 + 1^{3}) + 2.00 \pm (211 + C11))$	$\frac{2.47 \text{ (} (311, 0113)}{7.56 \text{ (} 9.05 \text{ x} (511))}$
3.30a(E)	$(111, 11), 7.08 \downarrow (111, 11), 2.00 \downarrow (511, C113)$	7.56 8.05 M (5H)
3.30a (Z)	4.70μ (111, 11), 8.51μ (111, 11), 1.95μ (511, C113)	7.50-8.00 M (5H)
J.J/a	0.40 C (111, 11), 2.13 C (311, C113)	7 ЛО_7 Q3 п п (ЛН)
3.376	8.41 c (1H, H ³), 2.15 c (3H, CH ₃)	2.40 - 7.93 d.d (411),
3 389	$6.65 c (1H H^5) 2.34 c (3H CH_2)$	<u>7 95_8 (91, СП3)</u>
5.50a		7 40-7 95 л л (4Н)
3.386	6.67 c (1H, H ⁵), 2.33 c (3H, CH ₃)	$2.48 c (3H, CH_2)$
1		

8.13 к (1H,H ³), 2.22 д (3H,CH ₃ ²)	7.58–8.07 м (5Н)
$8.14 \text{ m} (111 \text{ H}^3) 2.22 \text{ m} (211 \text{ C}^{11})^2$	7.39–7.93 д.д. (4Н),
8.14 К (111,11), 2.22 Д (511,С113)	2.48 c (3H,CH ₃)
8.04 к (1H,H ³), 2.26 д (3H,CH ₃ ²)	7.82–8.92 м (4Н)
6.54 c (1H,H ⁵), 2.20 c (3H,CH ₃ ⁶)	7.58-8.08 м (5Н)
6 56 a (1H H ⁵) 2 20 a (2H CH ⁶)	7.40–7.95 д.д. (4Н),
$0.30 \mathrm{C} (111,11), 2.20 \mathrm{C} (311,\mathrm{CH}_3)$	2.48 c (3H,CH ₃)
6.41 c (1H,H ⁵), 2.22 c (3H,CH ₃ ⁶)	7.83–8.93 м (4Н)
7.82 к (1H,H ³), 4.95 к (1H,H ⁵), 4.81 д (1H,H ⁶),	7 00 0 00 v (AU)
2.22 д (3H,CH ₃ ²)	7.00—0.00 М (4П)
6.70 к (1H,H ³), 6.28 к (1H,H ⁵), 4.78 д (1H,H ⁶),	7 90 9 99 M (AU)
2.15 д (3H,CH ₃ ²)	7.00-0.00 M (411)
8.00 к (1H, H ³), 7.40 д (1H,H ⁵), 2.22 д (3H,CH ₃ ²)	7.58–8.02 м (5Н)
8.67 д (1H,H ⁵), 6.83 к (1H,H ³), 2.13 д (3H,CH ₃ ²)	7.58-8.02 м (5Н)
8.03 к (1H,H ³), 7.39 д (1H,H ⁵),	7.38–7.88 д.д. (4Н),
2.21 д (3H,CH ₃ ²)	2.47 c (3H,CH ₃)
8.68 д (1H,H ⁵), 6.81 к (1H,H ³),	7.38–7.88 д.д. (4Н),
2.12 д (3H,CH ₃ ²	2.47 c (3H,CH ₃)
7.94 к (1H,H ³), 7.41 д (1H,H ⁵), 2.25 д (3H,CH ₃ ²)	7.80-8.88 м (4Н)
8.54 д (1H,H ⁵), 6.84 к (1H,H ³), 2.17 д (3H,CH ₃ ²)	7.80-8.88 м (4Н)
	8.13 κ (1H,H ³), 2.22 μ (3H,CH ₃ ²) 8.14 κ (1H,H ³), 2.22 μ (3H,CH ₃ ²) 8.04 κ (1H,H ³), 2.26 μ (3H,CH ₃ ²) 6.54 c (1H,H ⁵), 2.20 c (3H,CH ₃ ⁶) 6.56 c (1H,H ⁵), 2.20 c (3H,CH ₃ ⁶) 6.41 c (1H,H ⁵), 2.22 c (3H,CH ₃ ⁶) 7.82 κ (1H,H ³), 4.95 κ (1H,H ⁵), 4.81 μ (1H,H ⁶), 2.22 μ (3H,CH ₃ ²) 6.70 κ (1H,H ³), 6.28 κ (1H,H ⁵), 4.78 μ (1H,H ⁶), 2.15 μ (3H,CH ₃ ²) 8.00 κ (1H, H ³), 7.40 μ (1H,H ⁵), 2.22 μ (3H,CH ₃ ²) 8.67 μ (1H,H ⁵), 6.83 κ (1H,H ³), 2.13 μ (3H,CH ₃ ²) 8.03 κ (1H,H ³), 7.39 μ (1H,H ⁵), 2.21 μ (3H,CH ₃ ²) 8.68 μ (1H,H ⁵), 6.81 κ (1H,H ³), 2.12 μ (3H,CH ₃ ²) 8.54 μ (1H,H ⁵), 6.84 κ (1H,H ³), 2.17 μ (3H,CH ₃ ²)

Сполин	Хімічні зсуви, б, м.ч.			
Сполуки	протонів хіноїдного ядра	протонів групи Ar		
3.46 a	7.96к (1H,H ³), 6.54к (1H,H ⁶), 2.12д (3H,CH ₃ ²), 2.04д (3H,CH ₃ ⁵)	7.56–8.04м (5Н)		
3.466	7.96к (1H,H ³), 6.54к (1H,H ⁶), 2.11д (3H,CH ₃ ²),	7.36–7.91дд (4Н),		
	<u>2.03д (3H,CH₃⁵)</u>	2.47c (3H,CH ₃)		
3.46в	7.88к (1H,H ³), 6.58к (1H,H ⁶), 2.15д (3H,CH ₃ ²), 2.05д (3H,CH ₃ ⁵)	7.80-8.88м (4Н)		
3. 47a	7.87д (1H,H ⁵), 6.64к (1H,H ²), 3.07м (1H,CH ⁶), 2.03д (3H,CH ₃ ³), 1.16д (6H, (CH ₃) ₂ ⁶)	7.56-8.07м (5Н)		
3 176	7.89д (1H,H ⁵), 6.52к (1H,H ²), 3.08м (1H,CH ⁶),	7.36–7.92дд (4Н),		
5.770	<u>2.03д (3H,CH₃³), 1.18д (6H, (CH₃)₂⁶)</u>	2.47c (3H,CH ₃)		
3.47в	7.81д (1H,H ³), 6.57к (1H,H ²), 3.11м (1H,CH ⁶), 2.04д (3H,CH ₃ ³), 1.20д (6H, (CH ₃) ₂ ⁶)	7.80-8.88м (4Н)		
3.48 a	7.98к (1H,H ³), 6.51д (1H,H ⁶), 3.04м (1H,CH ⁵), 2.12д (3H,CH ₃ ²), 1.09д (6H, (CH ₃) ₂ ⁵)	7.56–8.03м (5Н)		
2 495	7.98к (1H,H ³), 6.50д (1H,H ⁶), 3.04м (1H,CH ⁵),	7.37–7.89дд (4Н),		
3.480	2.12д (3H,CH ₃ ²), 1.08д (6H, (CH ₃) ₂ ⁵)	$2.47c(3H,CH_3)$		
3.48в	7.89к (1H,H ³), 6.54д (1H,H ⁶), 3.00м (1H,CH ⁵), 2.15д (3H,CH ₃ ²), 1.10д (6H, (CH ₃) ₂ ⁵)	7.83–8.87м (4Н)		
3.49a	6.52к (1H,H ²), 6.24с (1H,H ⁵), 2.07д(3H,CH ₃ ³), 1.92с (3H,CH ₃ ⁶)	7.57-8.06м (5Н)		
3.496	6.51к (1H,H ²), 6.26с (1H,H ⁵), 2.06д (3H,CH ₃ ³),	7.37–7.94дд (4Н),		
	$\frac{1.91c (3H, CH_3^{\circ})}{1.91c (3H, CH_3^{\circ})}$	2.47c (3H,CH ₃)		
3.49в	6.57κ (1H,H ²), $6.12c$ (1H,H ⁵), $2.08д$ (3H,CH ₃ ⁵), 1.94c (3H,CH ₃ ⁶)	7.81–8.91м (4Н)		
3.50a	7.88к (1H,H ³), 4.85с (1H,H ⁶), 2.19д (3H,CH ₃ ²), 2.06с (3H,CH ₃ ⁵)	7.56–8.03м (5Н)		
3.506	7.89к (1H,H ³), 4.84с (1H,H ⁶), 2.18д (3H,CH ₃ ²), 2.05с (3H,CH ₃ ⁵)	7.36–7.90дд (4Н), 2.47с (3Н.СНа)		
3.50в	7.80к (1H,H ³), 4.87с 1H,H ⁶), 2.22д(3H,CH ₃ ²), 2.06с (3H CH ₂ ⁵)	7.81-8.87м (4Н)		
3.51a	<u>6.59к (1H,H²), 6.34с (1H,H⁵), 2.20м (1H,CH⁶),</u> 2.04д (3H,CH ₃ ³), 0.90–1.33дд (6H,(CH ₃) ₂ ⁶)	7.57-8.05м (5Н)		
3.51в	6.65к (1H,H ²), 6.19с (1H,H ⁵), 2.20м (1H,CH ⁶), 2.05д (3H,CH ₃ ³), 0.92–1.32дд (6H,(CH ₃) ₂ ⁶)	7.81-8.87м (4Н)		
3.52a	7.82д (1H,H ³), 4.52с(1H,H ⁶), 3.07м (1H,CH ²), 1.86с (3H,CH ₃ ⁵), 1.16–1.25дд (6H,(CH ₃) ₂ ²)	7.56-8.02м (5Н)		
3.526	7.83д (1H,H ³), 4.51с (1H,H ⁶), 3.04м (1H,CH ²),	7.36–7.90дд (4Н),		

Спектри ЯМР¹Н (CDCl₃) хінонімінів **3.46–3.48** та продуктів їх хлорування та бромування **3.49–3.56**, **3.66–3.77**

	1.85с (3H,CH ₃ ⁵), 1.15–1.24дд (6H,(CH ₃) ₂ ²)	2.47c (3H,CH ₃)
3.52	7.75д (1H,H ³), 4.55с (1H,H ⁶), 3.10м (1H,CH ²),	7 80 8 87 ₁₄ (4U)
J. 32B	1.86с (3H,CH ₃ ⁵), 1.18–1.27дд (6H, (CH ₃) ₂ ²)	7.00—0.07M (411)
2 5 2 0	7.77д (1H,H ³), 4.83с (1H,H ⁶), 3.08м (1H,CH ²),	7 56 8 02 (54)
5.558	2.06с (3H,CH ₃ ⁵), 1.17–1.24дд (6H, (CH ₃) ₂ ²)	7.30-0.02M (311)
3 536	7.79д (1H,H ³), 4.82с (1H,H ⁶), 3.07м (1H,CH ²),	7.36-7.88дд (4Н),
5.550	2.06с (3H,CH ₃ ⁵), 1.16–1.23дд (6H, (CH ₃) ₂ ²)	2.46c (3H,CH ₃)
3 53p	$7.71 \mathrm{(1H,H^3)}, 4.85 \mathrm{c} (1H,H^6), 3.11 \mathrm{M} (1H,CH^2),$	7 80-8 86м (4Н)
J.JJB	2.06с (3H,CH ₃ ⁵), 1.20–1.26дд (6H, (CH ₃) ₂ ²)	7.00 0.00m (HII)
3 549	$6.43c (1H,H^2), 6.27c (1H,H^3), 3.03M (1H,CH^3),$	7 57-8 06м (5Н)
5. 574	1.92с (3H,CH ₃ ⁶), 1.02–1.13дд (6H, (CH ₃) ₂ ³)	7.57 0.00m (511)
3 546	$6.41c (1H,H^2), 6.30c (1H,H^3), 3.01m (1H,CH^3),$	7.38–7.91дд (4Н),
5.540	1.91с (3H,CH ₃ °), 1.02–1.13дд (6H, (CH ₃) ₂ ³	$2.47c(3H,CH_3)$
3.55a	$6.51c (1H,H^2), 6.38c (1H,H^3), 3.02m (1H,CH^3),$	7.57-8 06м (5Н)
0.000	2.11с (3H,CH ₃ [•]), 1.02–1.13дд (6H, (CH ₃) ₂ ⁻³)	
3.556	$6.54c (1H,H^2), 6.36c (1H,H^3), 3.02m (1H,CH^3),$	7.38–7.91дд (4Н),
	2.10с (3H,CH ₃ °), 1.02–1.13дд (6H, (CH ₃) ₂ ³	$2.47c (3H, CH_3)$
3.56a	7.85κ (1H,H ³), $4.85c$ (1H,H ⁶), $2.36m$ (1H,CH ³),	7.57-8.06м (5Н)
	$2.15 \pm (3H, CH_3^{-1}), 1.01 - 1.08 \pm (6H, (CH_3)_2^{-1})$	
3.566	$7.86 \text{K} (1\text{H},\text{H}^{\circ}), 4.84 \text{C} (1\text{H},\text{H}^{\circ}), 2.38 \text{M} (1\text{H},\text{C}\text{H}^{\circ}),$	/.38-/.91дд (4Н),
2.(($2.15 \pm (3H, CH_3^{-1}), 1.01 \pm 1.08 \pm (6H, (CH_3)_2^{-1})$	$\frac{2.4/c(3H,CH_3)}{7.57.004}$
3.66a	$8.01 \text{ K} (1\text{H},\text{H}^2), 2.19 \text{ J} (3\text{H},\text{CH}_3), 2.19 \text{ C} (3\text{H},\text{CH}_3)$	<u>/.5/-8.04M (5H)</u>
3.665	8.01к (1H,H ³), 2.17д (3H,CH ₃ ²),2.18с (3H,CH ₃ ⁵)	/.36-/.91дд (4H),
2((-	$7.02_{\pm}(111.11^3)$, $2.22_{\pm}(211.011^2)$, $2.10_{\pm}(211.011^5)$	$\frac{2.4}{C}(3H,CH_3)$
J.00B	$7.92K(1H,H), 2.22J(3H,CH_3), 2.19C(3H,CH_3)$	7.81-8.8/M (4H)
3. 0/a	8.00К (1Н,Н), 2.24С (3Н,СН3),2.19Д (3Н,СН3)	7.57-8.03M (5H)
3.676	8.01к (1H,H ³), 2.23с (3H,CH ₃ ⁵),2.19д (3H,CH ₃ ²)	7.57-7.91ДД (4П), 2.47 ₀ (2Ц СЦ)
267p	$7.01_{\rm H}$ (1H H ³) 2.22 ₂ (2H CH ⁵) 2.22 _H (2H CH ²)	$\frac{2.4}{0}(3\Pi, C\Pi_3)$
3.0/B	$7.91K(11,11), 2.23C(51,C13), 2.22\mu(51,C13)$	/.01—0.0/М (4П)
3.68 a	$1.94 \pm (111,11), 5.14 \pm (111,011), 2.19 \pm (511,0113), 1.21 \pm (61 + (011))^{6}$	7.56-8.04м (5Н)
	$7.96\pi (1H H^5) - 3.15M (1H CH^6) - 2.19c (3H CH^3)$	7 36_7 91 лл (4Н)
3.686	1.20π (6H (CH ₂) ₆)	$2 47c (3H CH_{2})$
	$7.93\pi (1H H^3) 3.15M (1H CH^2) 2.24c (3H CH_2^5)$	2.170 (511,0113)
3.69 a	1.20π (6H (CH ₂) ²)	7.57–8.03м (5Н)
	$7.94\pi (1H H^3) 3.14M (1H CH^2) 2.23c (3H CH_2^5)$	7 38-7 89лл(4Н)
3.696	$1 20\pi (6H (CH_3)^2)$	$2.47c(3H CH_3)$
	7.97κ (1H, H ⁵), $3.52m$ (1H, CH ³), 2.16π (3H, CH ₃ ⁶).	
3. 70a	1.19π (6H, (CH ₃) ³)	7.58–8.02м(5Н)
3 50 5	7.97к (1H,H ⁵), 3.52м (1H,CH ³), 2.16д (3H,CH ₃ ⁶),	7.38-7.89дд(4Н),
3.706	1.19д (6Н, (CH ₃) ₂ ³)	2.48c(3H,CH ₃)
2 51	7.95к (1H,H ⁵), 3.53м (1H,CH ³), 2.17д (3H,CH ₃ ⁶),	7.50.0.00 (511)
5.71a	1.18д (6H, (CH ₃) ₂ ³)	/.Эð-ð.02м(ЭН)
3.72a	$6.27c (1H, H^6), 2.23c (3H, CH_3^3), 2.00c (3H, CH_3^6)$	7.58-8.06м(5Н)

2 775	$6.30c(1HH^6) 2.22c(3HCH^3) 1.00c(2HCH^6)$	7.38-7.94дд (4Н),	
5.720	0.30c (111,11), 2.22c (311,C113), 1.39c(311,C113)	$2.48c (3H, CH_3)$	
3.72в	$6.16c (1H,H^6), 2.23c (3H,CH_3^3), 2.02c(3H,CH_3^6)$	7.83-8.90м (4Н)	
3.73 a	$6.48c (1H,H^6), 2.28c (3H,CH_3^3), 2.19c(3H,CH_3^6)$	7.58-8.06м (5Н)	
2 725	$650_{2}(11110^{6}) 228_{2}(21101^{3}) 218_{2}(21101^{6})$	7.37-7.94дд (4Н),	
5.750	0.50c (111,11), 2.28c (511,0113), 2.18c(511,0113)	$2.48c (3H, CH_3)$	
3.73в	$6.35c (1H,H^6), 2.28c (3H,CH_3^3), 2.21c(3H,CH_3^6)$	7.82-8.91м (4Н)	
3740	6.36с (1H,H ⁵), 2.24м (1H,CH ⁶),	7.56.804m (5H)	
J. /4a	2.17с (3H,CH ₃ ³), 0.89–1.33дд (6H, (CH ₃) ₂ ⁶)	7.30-8.04M (311)	
3 746	6.38c (1H,H ⁵), 2.23м (1H,CH ⁶),	7.38–7.93дд (4Н),	
5.740	2.19с (3H,CH ₃ ³), 0.87–1.33дд (6H ,(CH ₃) ₂ ⁶)	2.48c (3H,CH ₃)	
2 75-	6.43с (1H,H ⁵), 2.49м (1H,CH ⁶), 2.25с (3H,CH ₃ ³),	7.81.8.80 (AH)	
3. 73B	1.14–1.30дд (6H, (CH ₃) ₂ ⁶)	7:81–8.89M (411)	
3.76 a	6.25с (1H,H ⁵), 3.47м (1H,CH ³), 1.98с (3H,CH ₃ ⁶),	7 58 8 02 (54)	
	1.11–1.22дд (6H, (CH ₃) ₂ ³)	7.30-0.02M (311)	
3 765	6.27с (1H,H ⁵), 3.47м (1H,CH ³), 1.97с (3H,CH ₃ ⁶),	7.39–7.91дд (4Н),	
3.700	1.12–1.22дд (6H, (CH ₃) ₂ ³)	2.48c (3H,CH ₃)	
3 77.0	6.44c (1H,H ⁵), 3.49м (1H,CH ³), 2.17c(3H,CH ₃ ⁶),	7 58 8 02 (511)	
3. //a	1.10–1.21дд (6H, (CH ₃) ₂ ³)	7.30-0.02м (эп)	
2 775	6.46с (1H,H ⁵), 3.49м (1H,CH ³), 2.16с (3H,CH ₃ ⁶),	7.39–7.91дд (4Н),	
3.770	1.11–1.22дд (6H, (CH ₃) ₂ ³)	2.48c (3H,CH ₃)	

Спектри ЯМР¹Н (CDCl₃) продуктів хлорування та бромування сполук **3.78а,б**, **3.79а,б, 3.89а,б, 3.94а,б**

Сполиси	Хімічні зсуви, б, м.ч.		
Сполуки	протонів хіноїдного ядра	протонів групи Ar	
3.80a	6.41 к (1H,H ²), 4.44 д (1H,H ⁶), 2.61 д (3H,CH ₃ ³),	7.55–7.99 м (5Н)	
	$\frac{1.78 \text{ c} (3\text{H},\text{CH}_3^3)}{(111 \text{ H}_3^2)}$		
3.806	$6.39 \text{ K} (1\text{H},\text{H}^{-}), 4.43 (1\text{H},\text{H}^{\circ}), 2.60 (3\text{H},\text{CH}_{3}^{\circ}), 1.78 $	7.36—7.85 дд (4H), 2.47 с (2Ц СЦ)	
	$\frac{1.78 \text{ C} (3\text{H}, \text{CH}_3)}{4.74 \text{ m} (111 \text{ H}^6) - 2.58 \text{ m} (211 \text{ CH}^3)}$	2.4/ C (3H,CH ₃)	
3.8 1a	$2.00 c (3H, CH_3^5)$	7.56–8.01 м (5Н)	
3 816	6.34 к (1H,H ²), 4.73 д (1H,H ⁶), 2.57 д (3H,CH ₃ ³),	7.36–7.86 дд (4Н),	
5.010	$2.00 c (3H, CH_3^5)$	2.46 c (3H,CH ₃)	
3 839 (Z)	7.87 к (1H,H ³), 4.73 д (1H,H ⁵), 2.18 д (3H,CH ₃ ²),	7 56–8 07 м (5Н)	
0.004 (2)	$1.89 c (3H, CH_3^{\circ})$	7.50 0.07 M (511)	
3.83 a (E)	6.70 κ (1H,H ³), 6.20 μ (1H,H ³), 2.10 μ (3H,CH ₃ ²),	7.56–8.07 м (5Н)	
	$\frac{1.94 \text{ c} (3\text{H}, \text{CH}_3^{-})}{7.82 \text{ c} (111 \text{ H}^3) 5.02 \text{ c} (111 \text{ H}^5) 2.18 \text{ c} (211 \text{ CH}^2)}$		
3.84a (Z)	$7.82 \text{ K} (1\text{H},\text{H}^{-}), 5.02 (1\text{H},\text{H}^{-}), 2.18 (3\text{H},\text{CH}_{3}^{-}),$	7.56-8.07 м (5Н)	
	2.09 C (311, C113) 6 64 k (1H H ³) 6 45 T (1H H ⁵) 2 13 c (3H CH ⁶)		
3.84a (E)	$2 11 \pi (3H \text{ CH}_2^2)$	7.56-8.07 м (5Н)	
3.85a	$8.01 \ \kappa (1H,H^3), 2.23 \ c (3H,CH_3^6), 2.15 \ д (3H,CH_3^2)$	7.56-8.07 м (5Н)	
2.955	(111113) - 2.22 + (211.0116) - 2.15 + (211.0112)	7.38–7.93 дд (4Н),	
3.850	8.02 K (1H,H), 2.22 C (3H,CH ₃), 2.15 $\not\square$ (3H,CH ₃)	2.47 c (3H,CH ₃)	
3.8 6a	8.05 к (1H,H ³), 2.27 с (3H,CH ₃ ⁶), 2.15 д (3H,CH ₃ ²)	7.56-8.07 м (5Н)	
3.866	8.06 κ (1H H ³) 2.27 c (3H CH ₂ ⁶) 2.15 π (3H CH ₂ ²)	7.37–7.93 дд (4Н),	
0.000		2.47 c (3H,CH ₃)	
3. 87a	$6.29 \text{ c} (1\text{H},\text{H}^{\circ}), 2.27 \text{ c} (3\text{H},\text{CH}_{3}^{\circ}), 1.96 \text{ c} (3\text{H},\text{CH}_{3}^{\circ})$	7.56-8.07 м (5Н)	
3.876	6.31 c (1H,H ⁵), 2.26 c (3H,CH ₃ ²), 1.95 c (3H,CH ₃ ⁶)	/.38-/.94 дд (4Н),	
2 990	$652 \circ (111 \text{ H}^5) = 222 \circ (211 \text{ CH}^2) = 215 \circ (211 \text{ CH}^6)$	$\frac{2.47 \text{ C} (3\text{H}, \text{CH}_3)}{7.56 \times 0.7 \text{ M} (5\text{H})}$	
J.00 a	0.52 C (111,11), 2.55 C (511,C113), 2.15 C (511,C113)	<u>7.30-0.07 м (311)</u> 7.38_7.96 лл (<i>1</i> Н)	
3.88б	6.55 c (1H,H ⁵), 2.32 c (3H,CH ₃ ²), 2.14 c (3H,CH ₃ ⁶)	$2.47 c (3H CH_2)$	
3.91 a	$2.44 \text{ c} (6\text{H}.\text{CH}_3^{3.5})$	7.62–8.02 м (5Н)	
2.015	$2.46 \circ (611.011.35)$	7.36–7.86 дд (4Н),	
3.910	2.40 C (0H,CH ₃)	2.46 c (3H,CH ₃)	
3.92 a	$2.50 c (6H, CH_3^{3.5})$	7.56-8.00 м (5Н)	
3.92ñ	$2.50 \text{ c} (6\text{H CH}_3^{3.5})$	7.35–7.85 дд (4Н),	
2.02		$2.46 c (3H,CH_3)$	
3.93 a	$2.70 \text{ c} (3\text{H}, \text{CH}_3), 1.92 \text{ c} (3\text{H}, \text{CH}_3)$	<u>/.56–/.9/м(5H)</u>	
3.936	$2.69 c (3H, CH_3^3), 1.92 c (3H, CH_3^5)$	/.36—/.83 дд (4Н),	
		2.4/ C (3H,CH ₃)	

5.960,0, 5.990,0, 5.1050,0, 5.1040-5.1060			
Сполуки	Хімічні зсуви, б, м.ч.		
Chonykh	протонів хіноїдного ядра	протонів групи Ar	
2.07.	8.14 д (1H,H ⁵), 6.64 д (1H,H ⁶),	7.56. 2.04 x (5H)	
3. 97a	2.06 уш с (3H,CH ₃ ³), 2.05 уш с (3H,CH ₃ ²)	7.30-8.04 M (3H)	
3 075	8.15 д (1H,H ⁵), 6.62 д (1H,H ⁶),	7.36–7.92 дд (4Н), 2.47 с	
3.970	2.05 уш с (3H,CH ₃ ³), 2.04 уш с (3H,CH ₃ ²)	(3H,CH ₃)	
3 080	6.32 д (1H,H ⁵), 4.58 д (1H,H ⁶),	7 56 8 06 M (5H)	
J.70 a	2.10 уш с (3H,CH ₃ ³), 2.07 уш с (3H,CH ₃ ²)	7.50-8.00 M (511)	
3 085	6.34 д (1H,H ⁵), 4.57 д (1H,H ⁶),	7.37–7.94 дд (4Н), 2.47 с	
5.700	2.09 уш с (3H,CH ₃ ³), 2.06 уш с (3H,CH ₃ ²)	(3H,CH ₃)	
3 00a	6.43 д (1H,H ⁵), 4.76 д (1H,H ⁶),	7 56-8 06 м (5Н)	
J.))a	2.11 уш с $(3H,CH_3^3)$, 2.07 уш с $(3H,CH_3^2)$	7.50 0.00 M (511)	
3 996	6.45 д (1Н,Н ⁵), 4.76 д (1Н,Н ⁶),	7.36–7.95 дд (4Н), 2.47 с	
0.770	2.10 уш с (3H,CH ₃ ³), 2.06 уш с (3H,CH ₃ ²)	(3H,CH ₃)	
3.103a	8.34 c (1H,H ³), 1.98 c (3H,CH ₃ ⁵), 1.88 c	7 57–8 03 м (5Н)	
	(3H,CH ₃ ⁶)		
3.1036	8.35 c (1H,H ³), 1.97 c (3H,CH ₃ ⁵), 1.87 c	7.37–7.94 дд (4Н), 2.47 с	
	(3H,CH ₃ °)	(3H,CH ₃)	
3.104a	8.37 с (1H,H ³), 2.12 к (3H,CH ₃ ³), 2.05 к	7.57–8.04 м (5Н)	
•••••	(3H,CH ₃ ²)		
3.105a	8.65 с (1H,H ³), 2.13 к (3H,CH ₃ ³), 2.05 к	7.56–8.03 м (5Н)	
UIUU	(3H,CH ₃ ²)		
3.106a	$8.57 \text{ c} (1\text{H},\text{H}^3), 2.20 \text{ c} (3\text{H},\text{CH}_3^3), 2.10 \text{ c}$	7.56–8.03 м (5Н)	
0.1004	(3H,CH ₃ [•])		
3.107a	6.61 с (1H,H ³), 2.17 д (3H,CH ₃ ³), 2.07 д	7.57–8.06 м (5Н)	
	(3H,CH ₃ ²)		
3.108 a	6.81 с (1H,H ³), 2.18 д (3H,CH ₃ ³), 2.07 д	7.57–8.07 м (5Н)	
0.100a	$(3H,CH_{3}^{2})$		

Спектри ЯМР¹Н сполук **3.97а,б** та продуктів їх хлорування та бромування **3.98а,б, 3.99а,б, 3.103а,б, 3.104а–3.108а**

Сполити	Хімічні зсуви, б, м.ч., КСС	Хімічні зсуви, δ, м.ч., КССВ, Ј, Гц		
Сполуки	протонів хіноїдного ядра	протонів групи Ar		
4.25a	$2.27 c (3H, CH_3^2)$	7.47-7.84 м (5Н)		
4.47a	3.40 м (1H, CH ⁶), 2.40 с (3H, CH ₃ ³),	7.48–7.83 м (5Н)		
	1.28 д [6Н, (<i>i</i> -Pr) ⁶]			
4.48 a	2.21 c (6H; CH_3^2 , CH_3^6)	7.46-7.85 м (5Н)		
4,486	2.21 c (6H: CH_3^2 , CH_3^6)	7.27–7.74 д.д (4Н),		
		2.43 c (3H, CH ₃)		
4.48в	$2.22 c (6H; CH_3^2, CH_3^6)$	7.44–7.79 д.д (4Н)		
4.48г	$2.24 c (6H; CH_3^2, CH_3^6)$	8.01–8.35 д.д (4Н)		
1 100	3.40 м (2H; CH ² , CH ⁶),	7.46_7.87 м (5Н)		
4. 47a	1.29д [12H, $(i$ -Pr $)^2$, $(i$ -Pr $)^6$]	7.40-7.87 M (511)		
<i>4 4</i> 0 _E	3.41 м (2H; CH ² , CH ⁶),	8 03 8 36 л л (<i>1</i> H)		
4,471	1.30д [12H, $(i$ -Pr $)^2$, $(i$ -Pr $)^6$]	8.03-8.30 д.д (411)		
4.50a	2.43 c (3H, CH_3^{5}), 2.20 c (3H, CH_3^{2})	7.47–7.82 м (5Н)		
4 506	2.42 c (3H, CH_3^5), 2.20 c (3H, CH_3^2)	7.27–7.71 д.д (4Н),		
4.300		2.43 c (3H, CH ₃)		
1510	3.40 м (1H, CH ⁶), 2.40 с (3H, CH ₃ ⁻³),	7.48–7.84 м (5Н)		
4. 31a	1.28 д [6H, (<i>i</i> -Pr) ⁶]			
4 516	3.40 м (1H, CH ⁶), 2.41 с (3H, CH ₃ ⁻³),	7.30–7.86 д.д (4Н),		
4.510	1.31 д [6H, (<i>i</i> -Pr) ⁶]	2.41 c (3H, CH ₃)		
4.52	3.78 м (1H, CH ⁵), 2.17 с (3H, CH ₃ ²),	7 48 7 82 14 (511)		
4. 32a	1.43 д [6H, (<i>i</i> -Pr) ⁵]	/.40-/.03 M (3П)		
1 575	3.77 м (1H, CH ⁵), 2.17 с (3H, CH ₃ ²),	7.29–7.71 д.д (4Н),		
4.320	1.43 д [6H, (<i>i</i> -Pr) ⁵]	2.44 c (3H, CH ₃)		

Спектри ЯМР ¹Н хінонмоноімінів **4.25, 4.47а, 4.48а–г, 4.49а,г, 4.50а,б, 4.51а,б, 4.52а,б**

Спо-	Хімічні зсуви, б _н , м.ч.		
луки	ArSO ₂	Ar'SO ₂	H(OH)
5.40a	7.68–8.03 м, 5Н	7.68–8.03 м, 5Н	3.42 уш.с
5.406	7.48–7.89 д.д, 4Н; 2.46 с, 3Н(СН ₃)	7.66–7.99 м, 5Н	3.40 уш.с
5.40в	7.46–7.87 д.д, 4Н; 2.45 с, 3Н(СН ₃)	7.46–7.87 д.д, 4H; 2.45 с, 3H(CH ₃)	3.45 уш.с
5.41a	7.60–7.95 м, 5Н	7.69–8.01 м, 5Н; 7.60–7.95 м, 5Н	3.71 уш.с
5.416	7.58–7.92 м, 5Н	7.38–7.80 д.д, 4H; 7.45–7.82 д.д, 4H. 2.43 с, 3H(CH ₃); 2.45 с, 3H(CH ₃)	3.75 уш.с
5.41в	7.38–7.63 д.д, 4Н; 2.43 с, 3Н(СН ₃)	7.58–7.93 м, 10Н	4.71 уш.с
5.41г	7.70–7.97 д.д, 4Н	7.61-8.04 м, 10Н	3.96 уш.с
5.41д	7.67–7.94 д.д, 4Н	7.41–7.80 д.д, 4Н; 7.41–7.82 д.д, 4Н; 2.44 с, 3H(CH ₃); 2.49 с, 3H(CH ₃).	3.68 уш.с

Спектри ЯМР¹ H (ДМСО-d₆) N,N'-діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-4-амінофенолів **5.40а-в** та N,N,2-триарилсульфоніл-3,5,6-трихлор-4-амінофенолів **5.41а-д**

ЯМР¹ Н спектри (ДМСО-d₆) продуктів реакції N-арилсульфоніл-2,3-дихлор-1,4нафтохінонімінів та полігалоїдних напівхіноїдних структур на їх основі з

Спо	Хімічні зсуви, б _н , м.ч.							
	A.,:CO	A	T T 3		Нафталінове ядро			
луки	$\begin{array}{c c} \mathbf{H} & \mathbf{H} \\ \mathbf{H} \\ \mathbf{H} & \mathbf{H} \\ $		п	H^5	H^6, H^7	H^8	H(OH)	
5.43a	7.49–7.76 м, 5Н	7.49–7.76 м, 5Н: 7.69–7.95 м, 5Н	_	8.46-8.49 д	7.76–7.86 м	7.42-7.45 д	3.42 уш.с	
5.436	7.48–7.84 м, 5Н	7.26–7.60 д.д, 4H: 7.49–7.75 д.д, 4H: 2.41 с, 3H(CH ₃): 2.49 с, 3H(CH ₃)	_	8.45-8.48 д	7.62–7.78 м	7.45-7.48 д	3.41 уш.с	
5.43в	7.28–7.96 д.д, 4H : 2.41 с, 3H(CH ₃)	7.50–7.79 м, 10Н	_	8.46-8.48 д	7.85–7.89 м	7.44-7.46 д	3.43 уш.с	
5.43г	7.27–7.60 д.д, 4H: 2.42 С, 3H(CH ₃)	7.27–7.60 д.д, 4H: 7.49–7.83 д.д, 4H: 2.42 с, 3H(CH ₃): 2.49 с, 3H(CH ₃)	_	8.45-8.48 д	7.61–7.76 м	7.48–7.51 д	3.46 уш.с	
5.43д	7.50-7.73 д.д, 4H: 2.43 с, 3H(CH ₃)	7.67-7.90 м, 10Н	7.30c	8.43–8.46 кв	7.58–7.6	1м, 3Н	3.39 уш.с	
5.43e	7.49–7.67 д.д, 4Н: 2.48 с, 3Н(СН ₃)	7.49–7.67 д.д. 4H: 2.40 с, 3H(CH ₃): 7.46–7.74 д.д. 4H: 2.48 с, 3H(CH ₃)	7.28c	8.33–8.36 кв	7.60–7.6	53 м, 3Н	3.31 уш.с	
5.44	7.44-7.76 д.д, 4Н: 2.46 с, 3Н(СН ₃)	7.44–7.76 д.д, 4H 2.46 с, 3H(CH ₃)	_	8.28-8.31 д	7.30–7.39 м	7.51-7.54 д	11.35 уш.с	

арилсульфіновими кислотами 5.43а-е, 5.44

Сполу	I30-		Хімічні зсуви, δ, м.ч., КССВ, Ј, Гц							
chony ru	мари		П	Inotonia Front Ar						
КИ	мери	H^3	H^5	$(i-Pr)^2$	$(i-Pr)^6$	протонів групи Аг				
				3.43 м (1Н),	2.70 м (1Н),					
5.87	3	_	5.00 c (1H)	1.23–1.41 д.д	0.91–1.12 д.д	7.43-7.98 м (5Н)				
				(6H, CH ₃), J 7.5 Гц	(6Н, СН3), Ј 6.6 Гц					
				3.52 м (1Н),	2.38 м (1Н),					
5.87	К	_	5.14 c (1H)	1.27–1.40 д.д	0.89–1.14 д.д	7.48–7.97 м (5Н)				
				(6Н, СН ₃), Ј 7.2 Гц	(6Н, СН3), Ј 6.6 Гц					
				3.45 м (1Н),	2.69 м (1Н),	7.91-8.09 д.д				
5.88	3	_	5.00 c (1H)	1.23–1.40 д.д	0.90-1.12 д.д	(4H), J ₀ 9.3 Гц,				
				(6H, CH ₃), J 7.2 Гц	(6Н, СН ₃), Ј 6.6 Гц	3.88 c (3H, CH ₃ O)				
				3.52 м (1Н),	2.37 м (1Н),	7.91-8.09 д.д				
5.88	К	_	5.15 c (1H)	1.25-1.40 д.д	0.91–1.15 д.д	(4H), J ₀ 9.3 Гц,				
				(6H, CH ₃), J 7.2 Гц	(6Н, СН ₃), Ј 6.6 Гц	3.98c (3H, CH ₃ O)				
				3.43 м (1Н),	2.71 м(1Н),	8.13-8.36 д.д				
5.89	3	_	5.03 c (1H)	1.24–1.40 д.д	0.94–1.14 д.д	(4H), J ₀ 9.0 Гц				
				(6Н, СН3), Ј 6.9 Гц	(6Н, СН3), Ј 6.3 Гц					
				3.52 м (1Н),	2.39 м (1Н),	8.12-8.37 д.д				
5.89	К	_	5.17 c (1H)	1.27–1.41 д.д	0.92–1.20 д.д	(4H), J ₀ 9.0 Гц				
				(6H, CH ₃), J 6.9 Гц	(6Н, СН ₃), Ј 6.6 Гц					
				3.41 м (1Н),	2.78 м (1Н),					
5.90	3	_	6.37 c (1H)	1.20–1.36 д.д (6Н,	1.10–1.18 д.д (6Н,	7.56-8.08 м (5Н)				
				CH ₃) ¹ , J 7.2 Гц	CH ₃) ¹ , J 6.6 Гц					
				3.49 м (1Н),	2.30 м (1Н),					
5.90	К	_	6.34 c (1H)	1.22–1.37 д.д (6Н,	0.90-1.32д.д (6Н,	7.56-8.08 м (5Н)				
				CH ₃) ¹ , J 10.8 Гц	CH ₃) ¹ , Ј 9.9 Гц					
				3.41 м (1Н),	2.77 м (1Н),	7.36-7.95 д.д				
5.91	3	_	6.40 c (1H)	1.19–1.35 д.д (6Н,	1.10–1.18 д.д (6Н,	(4Н), Ј ₀ 8.1 Гц,				
				CH ₃) ¹ , Ј 7.2 Гц	CH ₃) ¹ , J 6.6 Гц	2.46 c (3H, CH ₃)				
				3.48 м (1Н),	2.30 м (1Н),	7.38–7.95 д.д				
5.91	К	-	6.36 c (1H)	1.22–1.35 д.д (6Н,	0.89–1.30д.д (6Н,	(4H), J ₀ 8.4 Гц,				
				CH ₃) ¹ , J 7.2 Гц	CH ₃) ¹ , J 6.6 Гц	2.47 c (3H, CH ₃)				

Спектри ЯМР ¹Н циклогексенових структур **5.87–5.91**

Сполин	Розчин-	Хімічні зсуви, б, м.ч.					
Сполуки	ник	протонів ядра	протонів RCO	NH	OH		
6 286	ЛМСО-d	7.98 д (1Н, Н ³), 7.55 д.д	7 49-7 94 м (5Н)	10.01	10.12		
0.200	ДIVICO-u ₆	(1H, H ⁵), 6.94 д (1H, H ⁶)	7.77 7.74 M (311)	уш.с	уш.с		
6 280	IMCO 4	7.98 д (1Н, Н ³), 7.54 д.д	7.31-7.86 д.д (4Н),	10.05	10.05		
0.20B	Дисо-06	(1H, H ⁵), 6.93 д (1H, H ⁶)	2.38 c (3H, CH ₃)	уш.с	уш.с		
6 28 т	лмсо-d.	7.97 д (1Н, Н ³), 7.54 д.д	7 50_7 08 лл (/Н)	10.21	10.09		
0.20Д	$\mu w c 0 - u_6$	(1H, H ⁵), 6.95 д (1H, H ⁶)	7.39—7.98 Д.Д (411)	уш.с	ш.с		
6 299	ΠMCO-d.	7.76 c (2H H^3 H^5)	2.03 c (3H CH ₂)	9.82	6.05		
0.29a		7.70 € (211, 11 , 11)	2.05 C (511, C113)	уш.с	ш.с		
6 295	IMCO-d.	$8.03 c (2H H^3 H^5)$	7 51_7 95 M (5H)	10.24	9.72		
0.290	$\Delta m c c d_6$	0.03 C (211, 11 , 11)	7.51 7.55 M (511)	уш.с	ш.с		
6 20р	лмсо-d.	$8.02 c (2H H^3 H^5)$	7.32-7.86 д.д (4Н),	10.14	9.67		
0.298	Дисо-46	0.02 C (211, 11 , 11)	2.39 c (3H, CH ₃)	уш.с	ш.с		
6 20-	IIMCO 4	$8.02 \circ (111 11^5)$	7.41-7.79 м (4Н),	10.22	9.73		
0.301	дисо-а ₆	8.03 C (111, 11)	2.40 c (3H, CH ₃)	уш.с	ш.с		
6.31a	CDCl ₃	_	2.42 c (3H, CH ₃)	_	_		
6.316	CDCl ₃	_	7.53-8.18 м (5Н)	_	_		
()1	CDCI		7.33-8.06 д.д (4Н),				
0.31B	CDCl ₃	—	2.48 c (3H, CH ₃)	—	—		

Спектри ЯМР ¹Н сполук **6.28б,в,д, 6.29а-в, 6.30г, 6.31а-в**

Спектри ЯМР ¹ Н (CDCl ₃) сполук	6.53а,б, 6.55а-в, 6.57б
--	-------------------------

	Хімічні зсуви, б, м.ч.					
Сполуки	протонів хіноїдного ядра	протонів групи Ar'-C=N	протонів групи 4-X-C ₆ H ₄ SO ₂			
6.53a	$7.22 c (2H, H^3 H^5)$	7.44-8.00 м (5Н)	7.53–7.79 м (5Н)			
6.536	$7.46 c (2H, H^3 H^5)$	7.43-7.80 м (5Н)	7.32–7.87 д.д (4H), 2.44 с (3H, CH ₃)			
6.55a	$7.32 c (1H, H^5)$	7.45-7.80 м (5Н)	7.54-8.00 м (5Н)			
6.556	7.27 c (1H, H ⁵)	7.45–7.78 м (5Н)	7.31–7.87 д.д (4H), 2.43 с (3H, CH ₃)			
6.55в	7.25 c (1H, H ⁵)	7.43-7.74 д.д (4Н)	7.32–7.86 д.д (4Н), 2.43 с (3Н, СН ₃)			
6.576	_	7.43-7.74 д.д (4Н)	7.29–7.86 д.д (4H), 2.42 с (3H, CH ₃)			

Спектри ЯМР¹Н хінонімінів **6.67а–в – 6.69а–в** та амінофенолів **6.65а,б**

		T	
	Хімічі	ні зсуви, б, м.ч.	
Сполуки (розчинник)	протонів амінофенольного, хіноїдного або циклогексенового ядра	протонів групи С(R)=N ² , NH, OH	протонів групи ArSO ₂
6.65 а (ДМСО-d ₆)	1,30–1,32 д.д (6H, 6-CHMe ₂ , <i>J</i> 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)
6.65б (ДМСО-d ₆)	1,30–1,32 д.д (6H, 6-CHMe ₂ , <i>J</i> 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 ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц), 7,27 д (2H, H ^{2,6} , 4-MeC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц)
6.67a (CDCl ₃)	2,30 c (3H, Me ²), 2,40 c (3H, Me ⁵)	7,43–7,97 м (5H, Ph)	7,43–7,97 м (5H, Ph)
6.676 (CDCl ₃)	2,29 c (3H, Me ²), 2,40 c (3H, Me ⁵)	7,42–7,78 м (5H, Ph)	2,42 с (3H, Me), 7,30 д (2H, H ^{3,5} , 4-MeC ₆ H ₄ , <i>J</i> 9,0 Гц), 7,85 д (2H, H ^{2,6} , 4-MeC ₆ H ₄ , <i>J</i> 9,0 Гц)
6.67в (CDCl ₃)	2,29 c (3H, Me ²), 2,40 c (3H, Me ⁵)	7,43–7,79 м (5H, Ph)	7,49 д (2H, H ^{3,5} , 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,7 Гц), 7,91 д (2H, H ^{2,6} , 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,7 Гц)
6.68a (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)
6.686 (CDCl ₃)	1,30 д. (3H, 6-CHMe ₂ , <i>J</i> 6,9 Гц), 1,36 д. (3H, 6-CHMe ₂ , <i>J</i> 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 ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,4 Гц), 7,83 д (2H, H ^{2,6} , 4- MeC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,4 Гц)

	1,31 д (3Н, 6-СНМе ₂ , <i>J</i> 7,2 Гц),		7,49 д (2H, H ^{3,5} , 4-
6.68в	1,36 д (3H, 6-CHMe ₂ , <i>J</i> 7,2 Гц),	7,43–7,79 м	СlС ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,7 Гц),
(CDCl ₃)	$2,38 c (3H, Me^3),$	(5H, Ph)	7,91 д (2H, H ^{2,6} , 4-
	3,40–3,49 м (1Н, 6-СНМе ₂)		СlС ₆ Н ₄ , <i>J</i> 8,7 Гц)
	1,45 д. (3Н, 5-СНМе ₂ , <i>J</i> 7,2		
6.69a	Гц), 1,51 д. (3H, 5-CHMe ₂ ,	7,43–7,96 м	7,43–7,96 м
(CDCl ₃)	J 7,2 Гц), 2,24 с (3H, Me ²),	(5H, Ph)	(5H, Ph)
	3,76–3,85 м (1H, 5-CHMe ₂)		
6.696 (CDCl ₃)	1,44 д. (3H, 5-CHMe ₂ , <i>J</i> 7,2 Гц), 1,50 д. (3H, 5-CHMe ₂ , <i>J</i> 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 ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц), 7,88 д (2H, H ^{2,6} , 4- MeC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц)
6.69в (CDCl ₃)	1,44 д. (3H, 5-CHMe ₂ , <i>J</i> 6,9 Гц), 1,50 д. (3H, 5-CHMe ₂ , <i>J</i> 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 ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц), 7,94 д (2H, H ^{2,6} , 4- ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц)

Спектри ЯМР ¹ Н N-арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів 6.89а—3 ,
N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінів 6.91а–з
та 5-метокси-N-фенілсульфоніл-3-хлор-1,4-бензохіноніміну 6.95 , б, м.ч.

-			<i>T</i>	<u> </u>	P	_,	
Спо- луки	Розчин- ник	H^2 (Me)	$\mathrm{H}^{3}\left(\mathrm{Me}\right)$	H ⁵ (Me)	H (Me)	$ArSO_2$	<i>Ј</i> , Гц
6.89a	CDC1 ₃	6.50 c	2.33 c	2.33 c	6.50 c	7.54–8 01 м (5Н)	
6.896	CDC1 ₃	6.50 c	2.33 c	2.33 c	6.50 c	7.33–7.89 д.д (4Н), 2.46 с (3Н, Ме)	$J_{o} \ 8.2$
6.89в	CDC1 ₃	6.51 c	2.31 c	2.31 c	6.51 c	7.52–7.94 д.д (4Н)	<i>J</i> _o 9.0
6.89г	CDC1 ₃	6.51 c	2.31 c	2.31 c	6.51 c	7.69–7.87 д.д (4Н)	$J_{o} \ 8.4$
6.89д	CDC1 ₃	6.54 c	2.32 c	2.32 c	6.54 c	8.17-8.43 д.д (4Н)	$J_{o} 8.4$
6.89e	CDC1 ₃	6.49 c	2.32 c	2.32 c	6.49 c	7.00–7.93 д.д (4H), 3.89 с (3H, OMe)	$J_{o} \ 8.7$
6.89ж	ДМСО-d ₆	6.62 c	2.25 c	2.25 c	6.62 c	7.52–7.92 д.д (4Н), 1.23 д (6Н, Me), с (1Н, NH) 3.02 м (1Н, CH)	$J_{o} \ 8.7$
6.893	ДМСО-d ₆	6.65 c	2.24 c	2.24 c	6.65 c	7.73–7.90 д. д (4H), 3.72с (3H, OMe), 10.19 с (1H, NH)	$J_{o} \ 8.7$
6.91a	CDC1 ₃	2.06 д	6.74 д	7.95 д	2.14 д	7.55-8.03 м (5Н)	<i>J_{CH,Me}</i> 1.5
6.916	CDC1 ₃	2.05 д	6.73 c	7.96 д	2.13 д	7.35–7.90 д.д (4Н), 2.46 с (3Н, Ме)	J _o 9.0, J _{CH, Me} 1.5
6.91в	CDC1 ₃	2.06 д	6.73 д	7.90 д	2.14 д	7.53-7.96 д.д (4Н)	J _o 9.0, J _{CH, Me} 1.5
6.91г	CDC1 ₃	2.06 д	6.72 д	7.90 д	2.14 д	7.53–7.90 д.д (4Н)	J _o 8.4, J _{CH, Me} 1.2
6.91д	CDC1 ₃	2.08 д	6.73 д	7.85 д	2.16 д	8.19-8.43 д.д (4Н)	J _o 8.1, J _{CH,} _{Me} 1.2
6.91e	CDC1 ₃	2.04 д	6.73 д	7.97 д	2.12 д	7.01–7.95 д.д (4Н), 3.89 с (3Н, ОМе)	J _o 9.0, J _{CH, Me} 1.2
6.91ж	ДМСО-d ₆	1.98 д	6.91 д	7.81 д	2.08 д	7.53–7.90 д.д (4Н), 1.25 д (6Н, Me), 3.02 (1Н, СН)м	J _o 8.4, J _{CH, Me} 1.2
6.913	ДМСО-d ₆	1.97 д	6.90 д	7.80 д	2.07 д	7.70–7.91 д. д (4H), 3 .72 с (3H, OMe), 10.23 с (1H, NH)	J _o 8.7, J _{CH, Me} 1.2
6.95	CDC1 ₃	5.92 д	_	3.02 c (OMe)	6.86 д	7.60-8.03 м (5Н)	J ₀ 1. 8

Спектри ЯМР ¹ Н	(CDCl3) N-[N-арилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4
	бензохінонімінів 6.104а–м . б. м.ч

Сполуки	Протони хін	оїдного ядра	П	П
(вміст	r	D ²	Протони групи	Протони групи
ізомеру, %)	R	R ²	R–C=N	4-X-C6H4SO2
6.104a ^a	6.66-6.70 д (2Н)	7.00-7.03 д (2Н)	7.43–7.81 м (5Н)	7.51–7.99 м (5Н)
6.1046 ⁶	6.65-6.68 д (2Н)	6.99-7.02 д (2Н)	7.42–7.80 м (5Н)	7.31–7.86 д.д (4Н), 2.44 с (3Н, СНз)
6.104в	2.06 c (6H, CH ₃)	6.74 уш.с (2Н)	7.41–7.82 м (5Н)	7.49–8.00 м (5Н)
6.104г	6.49 уш.с (2Н)	2.07 c (6H, CH ₃)	7.44-7.80 м (5Н)	7.52–7.99 м (5Н)
6.104д		7.22 уш.с (2Н)	7.44-7.80 м(5Н)	7.53-8.00 м (5Н)
$(104a^{a})$	6.65.6.60 = (211)	607.700 = (211)	7.40, 7.74 = = (411)	7.31–7.85 д.д (4Н),
6.104e	6.65-6.69 д (2Н)	6.97-7.00 д (2Н)	/.40—/./4 Д.Д (4Н)	2.44 c (3H, CH ₃)
6.104ж ^а	6.68-6.71 д (2Н)	7.00-7.04 д (2Н)	7.43-7.80 м (5Н)	7.66–7.86 д.д (4Н)
6.1043	2.07 c (6H, CH ₃)	6.73 уш.с (2Н)	7.42-7.81 м (5Н)	7.64–7.86 д.д (4Н)
6.104и	6.51 c (2H)	2.10 c (6H, CH ₃)	7.45-7.78 м (5Н)	7.65–7.87 д.д (4Н)
6.104 к (Z , 25)	2.07 c (6H, CH ₃)	6.76 уш.с (2Н)	2.68 уш.с (3Н, СН ₃)	7.30–7.88 д.д (4Н), 2.43 с (3Н, СН ₃)
6.104 к (Е, 75)	2.07 c (6H, CH ₃)	6.68 уш.с (2Н)	2.26 уш.с (3Н, СН ₃)	7.29–7.80 д.д (4Н), 2.43 с (3Н, СН ₃)
6.104 л (Z , 7)	6.48 уш.с (2Н)	2.14 c(6H, CH ₃)	2.40 уш.с (3Н, СН ₃)	7.28–7.79 д.д (4Н), 2.38 с (3Н, СН ₃)
6.104л (Е, 93)	6.48 уш.с (2Н)	2.14 c (6H, CH ₃)	2.13 уш.с (3Н, СН ₃)	7.47–7.86 д.д (4Н), 2.38 с (3Н, СН ₃)
6.104 м (Z , 34)	_	7.25 уш.с (2Н)	2.71 уш.с (3Н, СН3)	7.33–7.87 д.д (4Н), 2.44 с (3Н, СН ₃)
6.104 м (Е, 66)	_	7.51 уш.с (2Н)	2.29 уш. с (3Н, СН ₃)	7.31–7.80 д.д (4Н), 2.44 с (3Н, СН ₃)

Примітки: ^а J (H^{2,3}) 10.2 Гц; ^б J (H^{2,3}) 9.9 Гц

Спектри ЯМР¹Н 2,3,5,6-тетрахлор-4-арилсульфоніламідо-4-алкокси-2,5циклогексадієн-1-онів **6.108г–е,3** та 2,3-дихлор-4-арилсульфоніламідо-4-алкокси-1,4-

	оигюронафталін-1-онів 6.1118,г,е-3
Сполуки	Хімічні зсуви, б, м.ч.
6.108г	9.86 с (1H, NH), 7.58 м (5H, ArSO ₂), 3.18 уш.с (2H, OCH ₂), 1.44–1.33 м
	(4H, CH ₂ CH ₂), 0.84 уш.с (3H, CH ₃)
6 108 т	9.83 с (1H, NH), 7.48–7.33 д.д (4H, ArSO ₂), 3.08 с (3H, OCH ₃), 2.38 с (3H,
0.100Д	СH ₃ в ArSO ₂)
6 1080	9.85 с (1H, NH), 7.49–7.29 д.д (4H. ArSO ₂), 3.25 к (2H, OCH ₂), 2.37 с (3H,
0.1000	СH ₃ в ArSO ₂), 1.12 т (3Н, СН ₃ в RO)
6.1083	7.57–7.27 д.д (4H, ArSO ₂), 5.59 с (1H, NH), 3.16–3.12 в (2H, OCH ₂), 2.44
	с (3H, CH ₃ в ArSO ₂), 1.57–1.33 м (4H, CH ₂ CH ₂), 0.88 уш.с (3H, CH ₃ в RO)
6.111в	9.62 с (1H, NH), 7.96-7.23 м (9H, ArSO ₂ , Н нафталінового кільця),
	2.98–2.69 м (2H, OCH ₂), 1.42 м (2H, CH ₂), 0.77 т (3H, CH ₃)
6.111г	9.60 с (1H, NH), 7.94-7.22 м (9H, ArSO ₂ , Н нафталінового кільця),
	3.02–2.71 м (2Н, ОСН ₂), 1.36–1.25 м (4Н, СН ₂ СН ₂), 0.74 т (3Н. СН ₃)
(111.	8.16-7.06 м (8Н, ArSO ₂ , Н нафталінового кільця), 5.85 с (1Н, NН),
0.111e	3.11–2.84 м (2H, OCH ₂), 2.38 с (3H, CH ₃ в ArSO ₂), 1.09 т (3H, CH ₃ в RO)
	9.49 с (1Н, NН), 7.96-7.12 м (8Н, ArSO ₂ , Н нафталінового кільця),
6.111ж	3.03-2.62 м (2H, OCH ₂), 2.31 с (3H, CH ₃ в ArSO ₂), 1.42 м (2H, CH ₂),
	0.77 т (3H, CH ₃ в RO)
	9.48 с (1Н, NН), 7.95-7.11 м (8Н, ArSO ₂ , Н нафталінового кільця),
6.1113	3.06-2.65 м (2H, OCH ₂), 2.31 с (3H, CH ₃ в ArSO ₂), 1.54-1.30 м (4H,
	СН ₂ СН ₂), 0.75 т (3H, CH ₃ в RO)

Спо-	Розчин-	Циклог вий фр	ексено- агмент	DC N		DIO	NIL
луки	ник	$\mathrm{H}^2,\mathrm{H}^6$	CH_3C^3 , CH_3C^5	KC=N	$ArSO_2$	ĸŬ	NH
6.126в	CDCl ₃	6.05 c (2H)	1.81 c (6H)	2.53 c (3H, CH ₃)	7.16–7.55 д.д (4H), 2.40 с (3H, CH ₃)	0.87 т (3H, CH ₃), 1.50 к (2H, CH ₂), 2.99 т (2H, CH ₂ O)	5.88 уш.с
6.126г	CDCl ₃	6.05 c (2H)	1.85 c (6H)	2.53 c (3H, CH ₃)	7.16–7.55 д.д (4H), 2.39 с (3H, CH ₃)	1.03 д (6Н, CH ₃), 3.56 м (1Н, CH)	5.78 уш.с
6.126д	ДМСО-d ₆	6.10 c (2H)	1.73 c (6H)	2.35 с (3H, CH ₃)	7.48–7.55 д.д (4Н)	2.91 c (3H, CH ₃)	9.53 уш.с
6.126д	CDCl ₃	6.09 c (2H)	1.81 c (6H)	2.53 с (3H, CH ₃)	7.37–7.59 д.д (4Н)	2.97 c (3H, CH ₃)	6.11 уш.с
6.126e	CDCl ₃	6.06 c (2H)	1.82 c (6H)	2.54 с (3H, CH ₃)	7.35–7.60 д.д (4Н)	1.13 т (3H, CH ₃), 3.12 к (2H, CH ₂),	5.89 уш.с
6.126ж	CDCl ₃	6.06 c (2H)	1.81 c (6H)	2.53 c (3H, CH ₃)	7.35–7.60 д.д (4Н)	0.86 т (3H, CH ₃), 1.48 к (2H, CH ₂), 2.98 т (2H, CH ₂ O),	6.34 уш.с
6.126и	ДМСО-d ₆	5.97 c (2H)	1.81 c (6H)	7.37–7.57 м (5H, C ₆ H ₅)	7.45–7.53 д.д (4Н)	2.89 c (3H, CH ₃)	9.76 уш.с

Спектри ЯМР¹Н 4-алкокси-4-[N-арилсульфонілфеніл(метил)амідіно]-3,5-диметил-2,5-циклогексадієн-1-онів **6.1266-ж, и**, б, м.ч.

Спектры ЯМР ¹Н сполук **6.134а–д,ж,6.135а–г, 6.136а–з–6.138а–з**

	1		/				
Спо-		Хімічні зсуви, б, м.ч. КССВ, Ј, Гц					
луки			протонів груп РhCHCHCO,				
(розчин	протонів		$4-CH_3C_6H_4CH_2CO,$				
ник)	хіноідного ядра	групи АікО	PhOCH ₂ CO,CH ₃ CO, NH				
(1 2)	1,89 c (6H, 3,5-						
6.134a	Me). 6.26 c (2H.	2.99 c (3H. OMe)	1,9/ с (3Н, МеСО), 6,0/ уш.с (1Н,				
(CDCl ₃)	$H^{2,6}$)	·····	NH)				
	1.90 c (6H. 3.5-	0.90 т (3Н. ОСН ₂ СН ₂ СН ₃), 1.53					
6.134в	Me). 6.27 c (2H.	к (2Н ОСН2СН2СН3, <i>J</i> 12.3, 6.9	$2,00 \text{ c} (3\text{H}, \text{COC}_{\underline{H}_3}), 6,06 \text{ c} (1\text{H},$				
$(CDCl_3)$	$H^{2,6}$)	$\Gamma_{\rm II}$) 3 03 T (2H OCH ₂ CH ₂ CH ₂)	NH)				
	1.94 c (6H. 3.5-						
6.134г	Me) $625 c (2H)$	1,06 д [6H, ОСН(<u>Me</u>) ₂ , <i>J</i> 6,0 Гц	$2,00 c (3H, COCH_3), 6,05 c (1H,$				
(CDCl ₃)	$H^{2,6}$)], 3,56–3,65 м [1H, OC <u>H</u> (Me) ₂]	NH)				
	1 89 c (6H 3 5-	0.89 т (3Н. О(СНа)аСНа) 1.29-					
6.134д	Me) $6.26 c (2H)$	$1.49 \text{ M} (AH, OCH_2CH_2) (H_2CH_2)$	1,99 c (3H, COCH ₃), 6,07 c (1H,				
(CDCl ₃)	$H^{2,6}$)	$3.06 \pm (2H_0 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_3);$	NH)				
	1 89 c (6H 3 5	5,00 1 (211, OC <u>11</u> 2C112C112C113)					
6.134ж	$1,09 \in (011, 3, 3^{-1})$	$0.87 + 3.07 \times (114 + C.40)$	2,00 c (3H, COCH ₃), 6,00 c (1H,				
$(CDCl_3)$	$\mathbf{U}^{2,6}$	0,07-3,07 M (1111, $0,0111$)	NH)				
	11) 177 o (6H 2.5						
6.135a	$1,770(0\Pi, 5,5-$ Ma) 6 27 a (211	$2.02 \circ (2U, OCU)$	3,54 с (2Н, СН ₂), 5,87 уш.с (1Н,				
(CDCl ₃)	100, 0, 27 c (2H, 12,6)	2,93 C (3H, OCH ₃)	NH), 7,26–7,41 м (5H, Ph)				
	11) 179 c (611 2 5						
6.1356	$1,780(0\Pi, 5,3-$ Ma) $(22.5(2\Pi)$	1,09 т (3H, OCH ₂ C <u>H</u> ₃), 3,08 к	3,53 с (2H, CH ₂), 5,84 уш.с (1H,				
(CDCl ₃)	112,6	(2H, OC <u>H</u> ₂ CH ₃ , <i>J</i> 21,0, 7,2 Гц)	NH), 7,29–7,41 м (5H, Ph)				
	Π)	$0.94 \pm (211 \text{ OCH CH CH}) + 1.47 \pm 1.47 \text{ m}$					
6.135в	$1,770(0\Pi, 5,5-$ Ma) 6 24 a (24	(2H OCH CH CH 121.0.6.6)	3,54 с (2Н, СН ₂), 5,84 уш.с (1Н,				
(CDCl ₃)	Me), $0,24$ C (2 Π , $U^{2,6}$)	$(2\Pi, 0\Pi_2 C\Pi_2 C\Pi_3, J 21, 0, 0, 0)$	NH), 7,29–7,41 м (5H, Ph)				
	Π),	1 (I), 2,971(2 (I), 00 (I)) = 101 (I)					
6.135г	$1,81 \text{ C} (0\Pi, 5,3-$	1,01 [0	3,53 c (2H, CH ₂), 5,80 c (1H, NH),				
(CDCl ₃)	$100, 0, 22 C (2H, 11^{2,6})$	1 µ, $3,49-3,37 M$ [1H,	7,29–7,41 м (5Н, Ph)				
	H)	$OC\underline{H}(Me)_2$					
(12)	177 - (CIL 25 M.)		$2,50 \text{ C} (5\text{H}, 4\text{-}\text{C}_{\underline{\text{H}}_3}\text{-}\text{C}_6\text{H}_4), 5,50 \text{ C} (2\text{H}, 5)$				
0.130a	1, 7 C (6H, 3, 5-Me)	2,93 c (3H, OMe)	CH_2), 5,80 ym.c (1H, NH), 7,14 \pm (2H				
$(CDCI_3)$	6,27 c (2H, H ⁺⁺)		$H^{+}, J^{+}, 81 \text{ II}, J^{+}, 27 \text{ I} (2H, H^{+}, J^{+})$				
			8,11Ц)				
(12)	1,78 c (6H, 3,5-		2,36 c (3H, $4-C\underline{H}_3C_6H_4$), 3,48 c (2H,				
0.1300	Me), 6,23 c (2H,	$1,09 \text{ f} (3\text{H}, \text{OCH}_2 \text{CH}_3), 3,07 \text{ k}$	$(H_2), 5,84 \text{ ym.c} (1H, NH), 7,15 \text{ J}$				
$(CDCl_3)$	$H^{2,6}$)	(2H, OC <u>H</u> ₂ Me, <i>J</i> 21,0, 6,9 I ц),	$(2H, H^{5,2}, J 8, 4 I ц), 7, 19 д (2H, H^{5',3'} 10 4 Г$				
	, 		$H^{1,1}, J 8, 41 II$				
		0,85 т (3H, OCH ₂ CH ₂ CH ₃), 1,47	$2,35 \text{ c} (3\text{H}, 4\text{-}C\underline{\text{H}}_3\text{C}_6\text{H}_4), 3,49 \text{ c} (2\text{H}, $				
6.136B	1, / 8 c (6H, 3, 5-Me)	к (2H, ОСН ₂ СН ₂ СН ₃ , <i>J</i> 21.3, 6.9	CH ₂), 5,90 ym.c (1H, NH), 7,14 π				
(CDCl ₃)	$6,23 c (2H, H^{2,3})$	Ги), 2.97 т (2H, OCH ₂ CH ₂ CH ₃)	$(2H, H^{\circ,2}, J9, 31 ц), 7, 18 д (2H, 15)$				
			$H^{3,3}, J^{7}, 81$ ц)				
	1,82 c (6H. 3.5-		$2,36 \text{ c} (3\text{H}, 4\text{-C}_{\underline{\text{H}}_3}\text{C}_6\text{H}_4)), 3,48 \text{ c} (2\text{H}, 3,48 \text{ c})$				
6.136г	Me), 6.22 c (2H	1,01 д [6H, OCH(<u>Me)</u> ₂ , <i>J</i> 6 Гц],	CH_2), 5,86 с (1H, NH), 7,15 д (2H,				
$(CDCl_3)$	$H^{2,6}$)	3,51–3,59 м [1H, OC <u>H</u> (Me) ₂]	Н ^{3,2} , <i>J</i> 8,1 Гц), 7,18 д (2H, H ^{3,3} , <i>J</i>				
	/		8,4 Гц)				
6.136д	1,82 c (6H, 3,5-	1,06 т (3H, O(CH ₂) ₃ C <u>H</u> ₃), 1,23–	2,36 c (3H, $4-C\underline{H}_{3}C_{6}H_{4}$), 3,48 c (2H,				
$(CDCl_3)$	Ме), 6,21 уш. с	1,43 м (2H, OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃),	CH ₂), 5,87 с (1H, NH), 7,16 д (2H,				

	$(2H, H^{2,6})$	1,43–1,47 м (2Н,	Н ^{6',2'} , <i>J</i> 8 Гц), 7,18 д (2Н, Н ^{5',3'} <i>J</i> 8
		ОСH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃), 3,19 т (2H,	Гц)
		OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)	<i>v</i>
		$0.84 \pi \text{ (6H OCH}_2 \text{CH}(\text{Me})_2 J 6.8$	
6 1360	1,77 c (6H, 3,5-	$\Gamma_{\rm H}$ 1 65–1 75 m [1H	2,36 с (3H, 4-С <u>Н</u> ₃ С ₆ H ₄), 5,91 уш.с
(CDCI)	Me), 6,23 c (2H,	$OCH CH(M_{0}) = 2.78 \pm 124$	(1H, NH), 7,16 д (2H, H ^{6,2'} , J 8 Гц),
$(CDCI_3)$	$H^{2,6}$)	$OCH_2 CH(Me)_2$, 2, 78 H [2H,	7,18 д (2H, Н ^{5′,3′} , <i>J</i> 8 Гц)
	,	$OCH_2CH(CH_3)_2], J 6, 4 I II)$	
	1.78 c (6H, 3.5-		$2,36 \text{ c} (3\text{H}, 4\text{-}C\underline{\text{H}}_{3}C_{6}\text{H}_{4}), 3,49 \text{ c} (1\text{H},$
6.136ж	Me) 6 23 c (2H	0,88–1,67 м (10Н, С ₅ Н ₁₁ О),	СH ₂ CO), 5,88 уш.с (1H, NH), 7,16 д
(CDCl ₃)	$H^{2,6}$	3,01 т (1Н, ОСН ₂)	(2H, H ^{0,2} , <i>J</i> 8 Гц), 7,18 д (2H, H ^{3,3} ,
	11)		<i>J</i> 8 Гц)
	1.92 ° ((II. 2.5		$2,36 \text{ c} (3\text{H}, 4\text{-}C\underline{\text{H}}_{3}C_{6}\text{H}_{4}), 3,48 \text{ c} (2\text{H},$
6.1363	1,82 C (0H, 5,5-	1,20–1,61 м (10Н, С ₆ Н ₁₁ О), 3,17–	СН ₂), 5.87 с (1Н, NН), 7,16 д (2Н,
$(CDCl_2)$	Me), $6,21$ ym. c	$3.22 \text{ M} (1 \text{H} \text{C}_{c} \text{H}_{11} \text{O})$	$H^{6',2'}$ I 8 Γ_{II}) 7 18 π (2H $H^{5',3'}$ I 8
(CDCI3)	$(2H, H^{2,0})$	$3,22$ in (111, $C_0(1110)$)	Ги)
6 1370	$1.86 \circ (6H - 3.5 M_{\odot})$		$\frac{1}{4} \frac{1}{46} \frac{1}{6} \frac{1}{24} \frac{1}{100} $
(CDC1)	(011, 3, 3-100),	3,03 c (3H, OCH ₃)	$4,40 \text{ (} (211, 0011_2), 0.95 \text{ ym.c} (111, 0.11_2), 0.95 \text{ ym.c} (11$
$(CDCI_3)$	$0,52 \text{ (}(2\Pi,\Pi))$	1.10 - (211.0011.011) 2.16 =	MH, 0,94–7,57 M (5H, FII)
0.13/0	1,87 C (0H, 5,5-Me),	$1,19$ T (5H, OCH_2CH_3), 5,10 K	4,50 C (2H, OCH ₂), $0,90-7,58$ M (5H,
$(CDCI_3)$	0,29 C (2H, H ⁺)	$(2H, OCH_2Me, J 21, 5, 6, 61 II)$	Ph)
(128		$0,92 \text{ T} (3\text{H}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{\underline{H}_3}), 1,57 \text{ K}$	
6.15/B	1,8 / C (6H, 3,5-Me),	$(2H, OCH_2CH_2CH_3,$	4,64 C (2H, OCH ₂), $6,97$ yill.C (1H,
$(CDCI_3)$	$6,29 c (2H, H^{2,0})$	J 21,2, 7,2 Гц), 3,05 т (2H,	NH), 7,00–7,38 м (5H, Ph)
		$OCH_2CH_2CH_3)$	
6.137г	1,89 c (6H, 3,5-Me),	1,07 д [6H, OCH(<u>Me</u>) ₂ ,	4,43 c (2H, OCH ₂), 6,89 c (1H, NH),
(CDCl ₃)	$6,25 c (2H, H^{2,0})$	J 5.7 Гц], 3,59–3,63 м [1H,	6,94–7,36 м (5H, Ph)
		$OC\underline{H}(Me)_2],$	
		0,91 т (3H, O(CH ₂) ₃ C <u>H</u> ₃), 1,29–	
6 127-	$1.96 \circ (611 \cdot 2.5 \text{ M}_{\odot})$	1,41 м (2H, OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃),	$4.45 \circ (24) OCH > 6.00 \circ (14) NH$
0.157Д	$1,00 C (0\Pi, 5, 5-We),$	1,48–1,57 м (2Н,	4,43 C (2H, OCH ₂), 0,99 C (1H, NH),
$(CDCI_3)$	4,45 C (2H, OCH ₂),	ОСН ₂ СН ₂ СН ₂ СН ₃), 3,08 т (2Н,	6,96–7,38 M (5H, Ph)
		$OCH_2CH_2CH_3CH_3$	
<u> </u>		0.9 л [6H. OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂ . <i>I</i> 6 4	
6 137e	1,85 c (6H, 3,5-	Ги] 178–184 м [1H	4 47 c (2H_OCH ₂) 6 93 vm c (1 H
(CDCL)	Ме), 6,28 уш. с	$OCU_{CU}(CU_{1}) = 1.285 \pm 120$	(111, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
(CDCI ₃)	$(2H, H^{2,6})$	$OCH_2CH_1(CH_3)_2$, 2,65 \mathcal{A} [211,	NII), 0,97–7,38 M (311, FII)
	1.96 ~ (611.25	U = 0 U =	
6.137ж	1,80 C (0H, 3,3-	0,90–1,55 м (9Н, С ₅ Н ₁₁ О).	4,46 c (2H, OCH ₂), 6,94 viii.c (1 H.
(CDCl ₃)	Me), 6,28 ym.c	3.06–3.09 т (2Н. С5Н11О)	NH), 6.97–7.37 м (5H, Ph)
($(2H, H^{2,0})$		
6 1372	1,91 c (6H, 3,5-	1.22–1.68 м (10Н. С.Н.:О)	4.46 c (2H, OCH ₂), 6.93 vm c (1H
$(CDCl_{0})$	Ме), 6,26 уш.с	$3.24, 3.20 \text{ M} (1011, C_0 \Pi_1 \Omega),$	NH) $6.07 \ 7.38 \ M$ (5H Ph)
	$(2H, H^{2,0})$	5,27 5,50 M (111, C ₀ 11]](0)	111), 0, <i>7</i> 7, 30 M (311, 1 II)
	1.03 c (611 2.5		6,32 уш.с (1Н, NН), 6,45 д. (1 Н,
6.138a	1,95 C (011, 5,5-	$2.05 \circ (211 \text{ OCU})$	СН=С <u>Н</u> , <i>J</i> 15,6 Гц), 7,36–7,50 м
(CDCl ₃)	$100, 0.55 C (2\Pi, 12.6)$	$5,03 \text{ C} (3\text{H}, \text{OCH}_3)$	(5H, Ph), 7,61 д. (1H, CH=CH, J
	H ^{-,-})		15,3 Ги)
(1005	1,93 c (6H. 3.5-	1,19 т (3Н. ОСН2СН3). 3.18 к	6,42.д (1H. CH=CH. <i>J</i> 15.9 Гп).
6.1386	Me). 6.32 c (2H	$(2H, OCH_2CH_3, J 210, 69 \Gamma II)$	7.38–7.49 м (5H. Ph), 7.61 π (1H
$(CDCl_3)$	$H^{2,6}$	6.21 c (1H. NH)	СН=СН. <i>J</i> 15.9 Гп)
6.138в (CDCl ₃)	1,93 c (6H, 3,5- Me), 6,32 c (2H, H ^{2,6})	0,93 т (3H, OCH ₂ CH ₂ C <u>H</u> ₃), 1,58 к (2H, OCH ₂ C <u>H</u> ₂ CH ₃ , <i>J</i> 20,7, 7,2 Гц), 3,08 т (OC <u>H</u> ₂ CH ₂ CH ₃)	6,19 уш.с (1Н, NН), 6,43 д (1Н, CH=C <u>H</u> , <i>J</i> 15,6 Гц), 7,38–7,50 м (5Н, Ph), 7,63 д (1Н, C <u>H</u> =CH, <i>J</i> 15,6 Гц)
--	---	---	---
			6 11 уш с (1H NH) 6 43 л (1H
6.138 г (CDCl ₃)	1,97 c (6H, 3,5- Me), 6,30 c (2H, H ^{2,6})	1,09 д [6H, CH(C <u>H</u> ₃) ₂ , <i>J</i> 6,3 Гц], 3,60–3,73 м [1H, OC <u>H</u> (Me) ₂]	с, нуш.е (нн, кн), 6,45 д (нн, CH=C <u>H</u> , <i>J</i> 15,6 Гц), 7,38–7,50 м (5H, Ph), 7,60 д (1H, C <u>H</u> =CH, <i>J</i> 15,9 Гц)
6.138 д (CDCl ₃)	1,97 c (6H, 3,5- Me), 6,30 c (2H, H ^{2,6})	1,29–1,41 м (2H, ОСH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1,48–1,57 м (2H, ОСH ₂ C <u>H</u> ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃), 3,08 т (2H, ОС <u>H</u> ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)	4,45 с (2H, OCH ₂), 6,11 уш.с (1H, NH), 6,43 д (1H, CH=C <u>H</u> , <i>J</i> 15,6 Гц), 7,38–7,50 м (5H, Ph), 7,60 д (1H, C <u>H</u> =CH, <i>J</i> 15,9 Гц)
6.138e (CDCl ₃)	1,92 c (6H, 3,5- Me), 6,32 c (2H, H ^{2,6})	0,92 д (6Н, С <u>Н</u> (СН ₃) ₂ , <i>J</i> 6,9 Гц), 1,77–1,85 м [1Н, С <u>Н</u> (СН ₃) ₂],	2,88 д (2H, OCH ₂ , <i>J</i> 6,0 Гц), 6,15 уш.с (1H, NH), 6,45 д (1H, CH=C <u>H</u> , <i>J</i> 15,3 Гц), 7,38–7,50 м (5H, Ph), 7,63 д (1H, C <u>H</u> =CH, <i>J</i> 15,9 Гц)
6.138ж (CDCl ₃)	1,93 c (6H, 3,5- Me), 6,32 c (2H, H ^{2,6}),	0,88–3,13 м (11Н, С ₅ Н ₁₁ О),	6,16 уш.с (1H, NH), 6,43 д (1H, CH=C <u>H</u> , <i>J</i> 15,6 Гц), 7,37–7,51 м (5H, Ph), 7,63 д (1H, C <u>H</u> =CH, <i>J</i> 15,9 Гц)
6.138 3 (CDCl ₃)	1,97 с (6H, 3,5- Me), 6,29 уш.с (2H, H ^{2,6})	1,15–1,69 м (10Н, C ₆ H ₁₁ O), 3,28–3,34 м [1Н, C ₆ H ₁₁ O]	6,13 уш.с (1Н, NН), 6,43 д (1Н, CH=C <u>H</u> , <i>J</i> 15,6 Гц), 7,37–7,50 м (5Н, Ph), 7,63 д (1Н, C <u>H</u> =CH, <i>J</i> 15,9 Гц)

Таблиця В.19

Спектри ЯМР¹Н продуктів реакції N-арилсульфоніл-п-хінонімінів з ароматичними амінами 6.153, 6.155, 6.157, 6.159, 6.162, 6.163, 6.165, 6.166

		Хімічні зсуви, б, м.ч.				
Спо- луки	Розчин- ник	замісників хіноїдного або	ArSO ₂	ΑΓ'Ν	NH, NH ₂	Ј , Гц
(152)		хінолідного ядра	7.56–7.67 м	6.66—7.15 д.д	9.69 уш.с (1Н),	87(A-SO)
0.1558	дисо-а ₆	_	(5H)	(4H)	6.88 уш.с (1Н)	8.7 (AFSO ₂)
6 153 л	CDC1 ₂		7.27–7. 2.46 c	6.61-7.60 д.д	10.14уш.с(1Н),	8.6 (ArSO ₂)
0.155д	CDC13		32 т (4Н), (3Н, СН ₃)	(4H)	8.32 уш.с (1Н)	8.0 (ArN)
6.1556	CDC1 ₃	2.43 c (6H, CH ₃)	7.30–7.2.45 с 52 д.д (4Н), (3Н, СН ₃)	6.64–7.52 д.д (4Н)	4.97 уш.с (2H)	8.4 (ArSO ₂) 8.7 (ArN)
6.157 a	CDC1 ₃	6.30 уш.с (1Н), 6.48 уш.с (1Н), 1.60 уш.с (3Н, CH ₃), 2.21 уш.с (3Н, CH ₃)		6.63–7.47 д.д (4Н)	_	8.7
6.1576	CDC1 ₃	1.82 уш.с (3Н, CH ₃), 2.42 уш.с (3Н, CH ₃)		6.64–7.52 д.д (4Н)	_	8.7
6.159в	CDC1 ₃	7.64 с (1H, H ³), 8.24– 8.27 к (1H, H ⁵), 8.14– 8.16 к (1H, H ⁸), 7.65–7.68 к (2H, H ⁶ , H ⁷)	7.32–7.92 д. д (4Н), 2.44 с (3Н, СН ₃)	7.28–7.53 м (5H)	7.94 уш.с (1Н)	8.1 (ArSO ₂)
6.159г	CDC1 ₃	7.62 с (1H, H ³), 8.22– 8.24 к (1H, H ⁵), 8.12– 8.14 к (1H, H ⁸), 7.63– 7.67 к (2H, H ⁶ , H ⁷)	7.32–7.93 д.д (4Н), 2.45 с (3Н, СН ₃)	7.22–7.62 д.д (4Н)	7.88 уш.с (1Н)	8.1 (ArSO ₂) 8.4 (AΓ'N)
6.16 2 a	CDC1 ₃	8.16–8.19 д (1H, H ⁵), 8.07–8.10 д (1H, H ⁸), 7.84 д.д, 7.30 д.д (2H, H ⁶ , H ⁷)	7.28–7.65 м (5H)	6.32–7.76 д.д (4Н)	6.88 уш.с (1Н)	7.8 (Ar'N)
6.162г	CDC1 ₃	8.21–8.23 д (2H, H ⁵ , H ⁸), 7.83 м (2H, H ⁶ , H ⁷)	7.39–7.97 д.д (4Н), 2.47 с (3Н, СН ₃)	6.70–7.49 д.д (4Н)	7.60 уш.с (1Н)	8.4 (ArSO ₂) 8.4 (Ar'N)
6.163	CDC1 ₃	8.16-8.20 д (1Н, H ⁵), 7.80-7.84 д (1Н, H ⁸), 7.57 м (2Н, H ⁶ , H ⁷)	6.83–7.38 м	(10H)	7.53 уш.с (1Н)	_

6.165a	ДМСО-d ₆		7.36–7.56 д.д (4Н), 7.37–7.68 д.д (4Н), 2.38 с (6Н, СН ₃)	6.43–7.15 д.д (4Н)	11.93 уш.с (1H, NH), 5.30 уш.с (2H, NH ₂)	8.7 (Ar'N), 8.1 и 8.4 (в двух ArSO ₂)
6.1656	ДМСО-d ₆		7.30–7.71 д.д (8Н), 2.40 с (6Н, СН ₃)	7.43c (2H)	10.59 уш.с (1H, NH), 5.91 уш.с (2H, NH ₂)	8.4
6.166a	ДМСО-d ₆	_	7.54–7.83 м (10Н)	7.15–7.60 д.д (4Н)	а	8.8 (Ar'N)
6.1665	ДМФА-d ₇		7.39–7.73 д.д (8Н), 2.39 с (6Н, СН ₃)	6.67–7.37 д.д (4Н)	10.30 уш.с (1Н), 7.24 уш.с (1Н)	8.7 (Аг'N), 8.1 (ASO ₂)

Примітка: ^а Протони груп NH знаходяться в обміні з протонами вологи розчинника.

Спектри ЯМР¹Н 2,3-дихлор-4-арилсульфоніламідо-4-п-толілсульфонілгідразидо-1,4-дигідро-1-нафталінонів **6.170а-в**

Сполуки	Хімічні зсуви, б, м.ч.
	8.85 с (1H, NHSO ₂), 8.74 д, 5.66 д (2H, NHNHSO ₂ , J 4.4 Гц), 7.51–7.32
6.170a	д.д (4H, Ts), 7.91-6.95 (9H, C ₆ H ₅ SO ₂ , Н нафталінового кільця), 2.39 с
	(3H, CH ₃)
	8.67 с (1H, NHSO ₂), 8.73 д, 5.60 д (2H, NHNHSO ₂ , J 5.0 Гц), 7.09 с (4H,
6 1705	СН в TsNH), 7. 58–7.32 д. д (4H, CH в TsNHNH), 7.90–7.02 м (4H, H
0.1700	нафталінового кільця), 2.38 с (3H, CH ₃ в TsSO ₂ NH), 2.31 с (3H, CH ₃ в
	TsSO ₂ NHNH)
	8.98 с (1H, NHSO ₂), 8.73 д, 5.68 д (2H, NHNHSO ₂ , J 4.4 Гц), 7.44 т (4H,
6.170в	СН в TsNH), 7.54–7.81 д.д (4H, CH в TsNHNH), 7.93–7.05 м (4H, H
	нафталінового кільця), 2.39 с (3Н, СН ₃)

Таблиця В.21

Спектри ЯМР ¹Н сполук **6.178а–м**

	Хімічні зсуви, б, м.ч.					
Сполуки (розчинник)	протонів хіноїдного ядра	протонів групи NH	протонів ароматичного ядра			
6 1789	2,02 уш.с (3H, Me ²), 6,59	11,96 уш.с (1Н,	8,16-8,37 д.д			
6.178a (DMSO-d ₆)	уш.с (1Н, Н ⁶), 7,30 уш.с (1Н,	ОН), 12,31 уш.с	$(4H, 4-NO_2C_6H_4),$			
	H ³), 8,01 уш.с (1H, H ³)	(1H, NH)	<i>J</i> 8,7 Гц			
	$2,02 c (3H, Me^3), 7,08-7,11$	11.03 уш.с.(1Н	8 32—8 41 п п			
6.1786	д.д (1H, H ^o), <i>J</i> _{6,5} 8,4 Гц, <i>J</i> _{6,2}	OH) 12 21 vm c	$(4H 4-NO_{2}C_{2}H_{4})$			
$(DMSO-d_6)$	1,2 Гц, 7,15 д (1Н, Н ²) 8,14 д	(1H NH)	193 Γu			
	(1H, H ³)	(111, 111)	<i>у у,у</i> і ц			
6 178в	1,93 с (3H, Me ²), 2,17 уш.с	12-12 уш.с.(1Н	7 54—7 91 м			
$(DMSO-d_{c})$	(3H, Me3), 6,47 д (1H, Ho), J6,5	NH)	(5H Ph)			
(DNISO-0 ₆)	9,6 Гц, 8,07 д (1Н, Н ³)		(311, 1 11)			
6.178r	1,97 с (3H, Me ²), 2,10 уш.с	12 30 уш с (1Н	8,12–8,37 д.д			
(DMSO-d6)	$(3H, Me^3), 6, 41 c (1H, H^6),$	NH)	$(4H, 4-NO_2C_6H_4),$			
	$7,94 c (1H, H^3)$		<i>J</i> 7,2 Гц			
6.178 д (DMSO-dc)	1,97 c (3H, Me ²), 2,11 c (3H,	12.04 уш.с.(1Н	7,63–7,94 д.д			
	Me ³), 6,42 c (1H, H ^{0}), 7,94 c	NH)	$(4H, 4-ClC_6H_4),$			
	(1H, H ³)		<i>J</i> 8,1 Гц			
6.178e	1,88 c (6H, Me ³), 1,89 c (6H,	11 98 уш с (1Н	8,16–8,44 д.д			
$(DMSO-d_{c})$	Me ³), 6,82 c (1H, H ^{0}), 7,92 c	NH)	$(4H, 4-NO_2C_6H_4),$			
	(1H, H ²)		<i>J</i> 8,2 Гц			
6.178ж	1,98 c (3H, Me ²), 2,00 c (3H,	12.20 уш.с.(1Н	8,15–8,36 д.д			
(DMSO-d _c)	Me ^o), 7,15 c (1H, H ³), 7,97 c	NH)	$(4H, 4-NO_2C_6H_4),$			
	(1H, H ³)		<i>J</i> 7,2 Гц			
6 1783	1,96 c (3H, Me ²), 2,00 c (3H,	11 96 уш с (1Н	7 52_7 93 м			
$(DMSO-d_{c})$	Me^{o}), 7,18 c (1H, H ³), 8,01 c	NH)	(5H Ph)			
	(1H, H ³)		(311, 1 11)			
	1,12 д (6Н, <i>i</i> -Pr ²), <i>J</i> 7,5 Гц,					
6 178и	1,15 д (6Н, <i>i</i> -Pr ^o), <i>J</i> 8,4 Гц,	11 48 уш с (1Н	8,09–8,35 д.д			
$(CDCl_2)$	3,05–3,16 м (1Н, <i>i</i> -Pr ²), 3,13–	NH)	$(4H, 4-NO_2C_6H_4),$			
	3,26 м (1Н, <i>i</i> -Pr ^o), 6,79 уш.с		<i>J</i> 8,4 Гц			
	(1H, H ³), 7,59 уш.с (1H, H ³)					
	1,12 д (6Н, <i>i</i> -Pr ²), <i>J</i> 6,0 Гц,					
6.178к	1,16 д (6Н, <i>i</i> -Pr ^o), <i>J</i> 6,9 Гц,	11 51 уш.с. (1Н	7,48–7,88 д.д			
$(CDCl_{2})$	3,01–3,13 м (1Н, <i>i</i> -Pr ²), 3,13–	NH)	$(4H, 4-ClC_6H_4),$			
	3,26 м (1Н, <i>i</i> -Pr ^o), 6,93 уш.с	1111)	<i>J</i> 7,5 Гц			
	$(1H, H^3), 7,41 \text{ ym.c} (1H, H^5)$					

6.178 л (CDCl ₃)	1,28 с (9H, <i>t</i> -Bu ²), 1,33 с (9H, <i>t</i> -Bu ⁶), 6,80 уш.с (1H, H ³), 7,42 уш.с (1H, H ⁵)	11,03 уш.с (1Н, NH)	8,04–8,36 д.д (4H, 4-NO ₂ C ₆ H ₄), <i>J</i> 9,0 Гц
6.178 м (CDCl ₃)	1,15 д (6H, <i>i</i> -Pr ⁶), <i>J</i> 6,6 Гц, 2,04 уш.с (Me ³), 3,08–3,21 м (1H, <i>i</i> -Pr ⁶), 6,40 с (1H, H ⁶), 7,54 с (1H, H ⁵)	11,48 уш.с (1Н, NH)	8,06–8,34 д.д (4H, 4-NO ₂ C ₆ H ₄), <i>J</i> 8,7 Гц
6.178м (DMSO-d ₆)	1,11 д (6H, <i>i</i> -Pr ⁶), <i>J</i> 5,7 Гц, 2,04 уш.с (Me ³), 2,95–3,12 м (1H, <i>i</i> -Pr ⁶), 6,39 с (1H, H ⁶), 7,81 с (1H, H ³)	12,55 уш.с (1Н, NH)	8,08–8,36 д.д (4H, 4-NO ₂ C ₆ H ₄), <i>J</i> 6,9 Гц

$111\sqrt{3}$ 0.101, 0.102, 0.103, 0.109, 0.192, 0.190, 0.202, 0.209						
Спо-	Розчин-		Xi	мічні зсуви, б, м.ч	I.	ΙΓп
луки	ник	H^3	H^{5}	NH ₂ (NH)	ArSO ₂	Ј, ІЦ
6.181 a ^a	ДМCO-d ₆	6.93 c	8.07 д	8.63 VIII.c	7.62-8.00 м (5Н)	
6.182a ⁶	CDC1 ₃	7.63	8.17 д.д	5.79 уш.с (2Н)	7.56-8.10 м (5Н)	$J_{\rm H}^{5}_{\rm H}^{6}_{\rm H}$ 7.8
6.185a	CDC1 ₃	6.43 д	8.61 д	-	7.55-8.00 м (5Н)	$J_{\rm H}^{3}_{ m H}{}_{ m H}^{5}$ 1.7, $J_{\rm H}^{5}_{ m H}{}_{ m H}^{6}$ 8.7
6.1856	CDC1 ₃	6.42 д	7.63 д	-	7.35–7.85 д.д (4Н), 2.46 с (3Н, СН ₃)	$J_{H H}^{3 5} 2.4$
6.189a	CDC1 ₃	7.59 c	—	_	7.57-8.04 м (5Н)	$J_{H H}^{3} J_{H}^{5} 2.4$
6.1896	CDC1 ₃	7.68 c	_	-	7.37–7.92 д.д (4Н), 2.47 с (3Н, Ме)	_
6.192	$(CD_3)_2CO$	_	_	8.76 уш.с	7.64–7.75 м (5Н)	—
6.196a ^B	CDC1 ₃	2.02 c (3H, Me)	1.89 c (3H, Me)	5.98 c	7.45–7.74 м (5Н)	_
6.2026	CDC1 ₃	2.33 д (3H, Me)	2.21 c (3H, Me)	-	7.34–7.83 д.д (4Н), 2.46 с (3Н, Ме)	_
6.2096	(CD ₃) ₂ CO	_	_	9.02 уш.с	7.38–7.76 д.д (4Н), 7.41–7.71 д.д (4Н), 2.42 с (3Н, Ме), 2.46 с (3Н, Ме)	_

Спектри ЯМР ¹Н продуктів реакції N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоно- і діімінів з HN₃ **6.181**, **6.182**, **6.185**, **6.189**, **6.192**, **6.196**, **6.202**, **6.209**

Примітки: ^а 7.76 д. (Н⁶), ⁶ 7.37 д. (Н⁶), ^в 6.53 с. (Н⁶), 5.62 уш.с. (ОН).

Таблиця В.23

Спектри ЯМР¹Н в CDC1₃ продуктів реакції N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з HN₃ **6.213**, **6.215**, **6.217**

Сполуки		Хімічні зсуви, б, м.ч.				
	H^3	H^{5}	H^{6}	H^{7}	H^{8}	$ArSO_2$
6.213a ^a	7.27 c	8.18 д	7.53-7.65 м	7.53-7.65 м	8.07 д	7.55-7.63 м (3Н), 8.08-8.10 д (2Н)
6.2136 ⁶	7.27 c	8.18 д	7.56-7.65 м	7.56-7.65 м	8.08 д	7.33–7.98 д.д (4Н), 2.45 с (3Н, СН ₃)
6.215a	7.82 c	8.17 д	7.65-7.73 м	7.65-7.73 м	8.15 д	7.57-7.67 м (3Н), 8.06-8.09 д (2Н)
6.217a	_	8.78 д	7.74-7.84 м	7.74-7.84 м	8.18 д	7.55-7.63 м (3Н), 8.07-8.09 д (2Н)
6.2176	_	8.85 д	7.77-7.86 м	7.77-7.86 м	8.22 д	7.36–7.97 д.д (4Н), 2.47 с (3Н, СН ₃

Примітки: ^а 5.88 уш.с (2H, NH₂), ⁶ 5.75 уш.с (2H, NH₂).

Таблиця В.24

	Хімічні зсуви, б, м.ч.				
Сполуки	ЯМР ¹ Н		ЯМР ¹⁹ F		
Сполуки	протонів амінофенольного або	протонів груп	CE-SO-		
	хіноїдного ядра	XSO_2 , NH, OH, NH ₂	CF3502		
	1,15 д (6H, <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 6,9 Гц, 2,12 с (Me ³),				
6.220в	2,97–3,09 м (1Н, <i>i</i> -Pr), 6,55 кв (1Н, Н ²),	3,29 c (3H, CH ₃ SO ₂)	-		
	$7,65 c (1H, H^5)$				
	1,17 д (6H, <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 6,9 Гц, 2,08 д (Me ²),				
6.220г	J 1,8 Гц, 3,13–3,23 м (1Н, <i>i</i> -Pr), 6,52 с (1Н,	3,30 c (3H, CH ₃ SO ₂)	-		
	Н ⁶), 7,73 кв (1Н, Н ³)				
	1,16 д (6H, <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 6,9 Гц, 2,14 д (Me ³),				
6.221в	J 1,8 Гц, 3,00–3,17 м (1Н, <i>i</i> -Pr), 6,62 кв	-	-79,08 c		
	(1H, H ²), 7,36 д (1H, H ⁵), <i>J</i> 1,2 Гц				
	1,19 д (6H, <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 6,9 Гц, 2,13 д (Me ²),				
6.221г	Ј 1,8 Гц, 3,04–3,17 м (1Н, <i>i</i> -Pr), 6,59 д	-	-79,15 c		
	(1H, H ⁶), <i>J</i> 1,2 Гц, 7,47 кв (1H, H ³)				
6 222	$6.69 c (24 \mu^{3,5})$	2,94 с (3H, CH ₃ SO ₂), 9,20 уш.с			
0.222	0,09 C (211, 11)	(1H, NH), 9,61 уш.с (1H, OH)	-		
6 223	$672 \circ (24 \text{H}^{3,5})$	8,96 уш.с (1Н, NН), 10,15 уш.с	75.62 0		
0.225	0,72 C (211, 11)	(1H, OH)	-75,05 C		
6.224	$6,41 c (1H, H^3), 7,32 c (1H, H^5)$	3,21 c (3H, CH ₃ SO ₂)	-		
(225.0	6,79 д (1H, H ³), <i>J</i> 1,8 Гц, 6,83 д (1H, H ⁶),	2,88 c (3H, CH ₃ SO ₂), 9,34 c (1H,			
6.225a	J 6,9 Гц, 6,88 д.д (1H, H ⁵)	NH), 10,04 c (1H, OH)	-		
6 2256	2,13 c (3H, Me ⁵), 2,17 c (3H, Me ²),	2,90 c (3H, CH ₃ SO ₂), 8,88 c (1H,			
6.2250	$6,85 c (1H, H^3)$	NH), 9,35 c (1H, OH)	-		
(225	1,14 д (6H, <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 6 Гц, 2,15 с (Me ³),	2,90 c (3H, CH ₃ SO ₂), 8,89 c (1H,			
6.225 В	3,19–3,30 м (1H, <i>i</i> -Pr), 6,89 с (1H, H ⁵)	NH), 9,26 c (1H, OH)	-		
())5-	1,27 д (6H, <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 3,6 Гц, 2,17 с (Me ²),	2,93 c (3H, CH ₃ SO ₂), 8,87 c (1H,			
0.225F	3,45–3,57 м (1H, <i>i</i> -Pr), 6,86 с (1H, H ³)	NH), 9,39 c (1H, OH)	-		
(225-	2,04 c (3H, Me ²), 2,15 c (3H, Me ³), 6,72 c	2,95 c (3H, CH ₃ SO ₂), 8,57 c (1H,			
6.225д	$(1H, H^5)$	NH), 8,82 c (1H, OH)	-		
())5.	2,16 c (3H, Me ³), 2,22 c (3H, Me ⁵),	2,96 c (3H, CH ₃ SO ₂), 8,72 c (1H,			
0.225e	$6.61 c (1H, H^6)$	NH), 9,29 c (1H, OH)	-		
())(a	(77 - (111 - 116)) = (00 - (011 - 113))	10,43 с (1Н, NН), 11,59 уш.с (1Н,	75.5(-		
0.220a	6,77 c (1H, H), $6,90$ c (2H, H ⁺)	OH)	-/5,56 C		
6 226-	1,21 д (6H, <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 6,6 Гц, 2,38 с (3H, Me ³),	5 75 a (111 NILL) (52 a (111 OLL)	76.04 -		
0.2208	3,11–3,22 м (1H, <i>i</i> -Pr), 6,99 с (1H, H ⁵)	5,75 c (1H, NH), 6,53 c (1H, OH)	-/6,04 C		
())(-	1,37 д (6H, <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 6,9 Гц, 2,22 с (3H, Me ²),	(72 - (111 NIL) 7.0(- (111 OII)	7(20 -		
0.2201	3,29–3,43 м (1H, <i>i</i> -Pr), 6,93 с (1H, H ³)	6,72 c (1H, NH), 7,06 c (1H, OH)	-/6,29 C		
6226-	2,20 c (3H, Me ²), 2,26 c (3H, Me ³),	5 50 ° (111 MIL) (49 ° (111 OL)	76 40		
0.220Д	$6,95 c (1H, H^5)$	5,50 c (1H, NH), 6,48 c (1H, OH)	-/6,42 C		
6006-	2,33 c (3H, Me ³), 2,37 c (3H, Me ⁵),	5 40 a (111 MII) 6 12 a (111 OU)	76.05 -		
0.220e	$6,65 c (1H, H^6)$	3,49 C (1H, NH), 0,13 C (1H, OH)	-/0,83 C		
6 2275	2,02 c (3H, Me ⁵), 2,09 c (3H, Me ²),	$2.26 \circ (211, C11, C22)$			
0.2270	$7,71 c (1H, H^3)$	3,20 C (3H, CH ₃ SO ₂)	-		
6 227-	1,10 д (6H, <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 6,9 Гц, 1,96 с (Me ³),	$2.21 \circ (211 \circ (211 \circ (20)))$			
0.22/B	2,92–3,05 м (1H, <i>i</i> -Pr), 7,60 с (1H, H ⁵)	3,21 C (3H, CH ₃ SO ₂)	-		

6.227г	1,23 д (6H, <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 7 Гц, 2,04 с (Me ²), 3,19–3,30 м (1H, <i>i</i> -Pr), 7,69 с (1H, H ³)	3,24 c (3H, CH ₃ SO ₂)	-
6.227д	2,10 c (3H, Me ²), 2,14 c (3H, Me ³), 7.29 c (1H, H ⁵)	3,26 c (3H, CH ₃ SO ₂)	-
6.227e	2,27 c (3H, Me ³), 2,30 c (3H, Me ⁵), 6.50 c (1H, H ⁶)	3,29 c (3H, CH ₃ SO ₂)	-
6.2286	2,05 с (3H, Me ⁵), 2,16 д (3H, Me ²), , 1,5 Гн, 7,45 кв (1H, H ³)	-	-79,13 c
6.228в	1,18 μ (6H, <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 6,6 Γ μ , 2,04 c (Me ³), 3,01–3,17 μ (1H, <i>i</i> -Pr), 7,36 c (1H, H ⁵)	_	-79,12 c
6.228г	$1,26 \text{ д} (6\text{H}, i\text{-Pr}), J 7 \Gamma \text{ц}, 2,14 \text{ с} (\text{Me}^2),$ $3,27-3,46 \text{ м} (1\text{H}, i\text{-Pr}), 7 43 \text{ с} (1\text{H}, \text{H}^3)$	-	-79,22 c
6.228д	2,14 c (3H, Me2), 2,16 c (3H, Me3),	-	-79,18 c
6.229в	(111, 11) 1,15 д (6H, <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 6,9 Гц, 1,86 с (Me ³), 2 90–3 02 м (1H, <i>i</i> -Pr), 7 61 с (1H, H ⁵)	$3,18 \text{ c} (3\text{H}, \text{CH}_3\text{SO}_2),$ 5.06 yru c (2H, NH ₂)	_
6.229г	$1,24 \text{ g} (6\text{H}, i\text{-Pr}), J 6,9 \Gamma \text{H}, 2,00 \text{ c} (\text{Me}^2),$ $3,20\text{-}3,31 \text{ M} (1\text{H}, i\text{-Pr}), 7,64 \text{ c} (1\text{H}, \text{H}^3)$	$3,20 \text{ c} (3\text{H}, \text{CH}_3\text{SO}_2),$ $5,15 \text{ ym c} (2\text{H}, \text{NH}_2)$	_
6.229д	$\begin{array}{c} 5,20 \ 5,51 \ \text{M} \ (11, 11), \ 7,04 \ \text{C} \ (11, 11) \\ 2,20 \ \text{c} \ (3\text{H}, \text{Me}^2), \ 2,32 \ \text{c} \ (3\text{H}, \text{Me}^3), \\ 6 \ 93 \ \text{c} \ (1\text{H}, \text{H}^5) \end{array}$	$3,01 \text{ c} (3\text{H}, \text{CH}_3\text{SO}_2),$ 5.98 ym c (2H, NH ₂)	-
6.230в	$(,,j) \in (\Pi,\Pi,\Pi)$ 1,16 д (6H, <i>i</i> -Pr), <i>J</i> 6,9 Гц, 1,91 с (Me ³), 2,92–3 06 м (1H, <i>i</i> -Pr), 7,34 с (1H, H ⁵)	5,36 уш.с (2H, NH ₂)	-81,18 c
6.230г	$1,26 \text{ g} (6\text{H}, i\text{-Pr}), J 6,9 \text{ Fu}, 2,05 \text{ c} (\text{Me}^2),$ $2,92-3,10 \text{ m} (1\text{H}, i\text{-Pr}), 7,37 \text{ c} (1\text{H}, \text{H}^3)$	5,58 уш.с (2H, NH ₂)	-79,76 c
6.230д	$2,05 c (3H, Me^{2}), 2,13 c (3H, Me^{3}),$ $6.45 c (1H, H^{5})$	5,73 уш.с (2Н, NH ₂)	-79,87 c
6.231в	1,11 \pm (6H, <i>i</i> -Pr), 2,18 c (3H, Me ³), 3,03-3,16 M (1H <i>i</i> -Pr) 6 38 c (1H H ²) 6 43 c (1H H ⁵)	2,88 c (3H, MeSO ₂), 8,68 c (1H, NH) 9 31 c (1H, OH)	_
6.231г	$1,09 \text{ g} (6\text{H}, i\text{-}\text{Pr}), 2,07 \text{ c} (3\text{H}, \text{Me}^2), 3,28\text{-}3,65$ M (1H, <i>i</i> -Pr) 6,71 c (1H, H ⁶) 6,92 c (1H, H ³)	$2,91 c (3H, MeSO_2), 8,68 c (1H, NH) 9,30 c (1H, OH)$	_
6.232в	$\frac{1112 \text{ g}(6\text{H}, i\text{-}\text{Pr})}{1,12 \text{ g}(6\text{H}, i\text{-}\text{Pr}), 2,18 \text{ c}(3\text{H}, \text{Me}^3), 3,01\text{-}3,17}{1112 \text{ g}(6\text{H}, i\text{-}\text{Pr}), 2,18 \text{ c}(3\text{H}, \text{Me}^3), 3,01\text{-}3,17}$	9,53 c (1H, NH), 10,94 c (1H, OH)	-76,83 c
6.232г	$1,02 \text{ g} (6\text{H}, i\text{-}\text{Pr}), 2,06 \text{ c} (3\text{H}, \text{Me}^2), 3,01\text{-}3,25$	9,53 с (1H, NH), 10,78 уш.с	-75,82 c
6.234a	$\frac{11, 11, 11, 1, 1, 3, 75 \text{ c}(111, 11), 0, 85 \text{ c}(111, 11)}{1,87 \text{ c}(3\text{H}, \text{Me}^{3}), 2,06 \text{ c}(3\text{H}, \text{Me}^{2}), 645 \text{ c}(111, 11)}$	7,31–7,60 м (5H, Ph), 9,05 с (1H, NH), 9,25 с (1H, OH)	-
6.2346	1,91 c (3H, Me2), 2,02 c (1H, H3), 6,17 c (1H, H5)	2,37 с (3H, Me), 7,35–7,50 д.д (4H), <i>J</i> 7,8 Гц, 9,00 с (1H, NH), 9,31 с (1H, OH)	_
6.235a	1,94 с (3H, Me ⁵), 2,13 д (3H, Me ²), <i>J</i> 1,8 Гц, 7,95 кв (1H, H ³)	7,54–8,01 м (5H, Ph)	-
6.2356	2,05 c (3H, Me ²), 2,07 c (1H, H ³), 7,54 c (1H, H ⁵)	2,46 с (3H, Me), 7,35–7,87 д.д (4H), <i>J</i> 8,1 Гц	-
6.236a	1,82 с (3H, Me ⁵), 2,13 д (3H, Me ²), J 1,8 Гц, 7,91 кв (1H, H ³)	7,46–8,05 м (5H, Ph), 4,93 уш.с (2H, NH ₂)	-
6.2366	2,00 c (3H, Me ²), 2,05 c (1H, H ³), 6,91 c (1H, H ⁵)	2,44 с (3H, Me), 7,32–7,88 д.д (4H), <i>J</i> 8,1 Гц, 5,48 уш.с (2H, NH ₂)	-

Таблиця В.25

Сто		Хімічні зсуви, б, м.ч.	
луки	протонів арильного фрагменту	протонів амінофенольного ядра	протонів груп NH, OH
6.262a	6,91 д (1H, CH=C <u>H</u> , <i>J</i> 16,2 Гц), 7,53 д (1H, C <u>H</u> =CH, <i>J</i> 15,6 Гц), 7,42–7,63 м (5H, Ph)	2,07 c (3H, 2-Me), 2,12 c (3H, 3-Me), 7,06 c (1H, H ⁵)	8,88 уш.с (1Н, NH), 9,50 уш.с (1Н, OH)
6.2626	6,90 д (1H, CH=C <u>H</u> , <i>J</i> 15,9 Гц), 7,53 д (1H, C <u>H</u> =CH, <i>J</i> 15,9 Гц), 7,39–7,63 м (5H, Ph)	2,03 c (3H, 2-Me), 2,17 c (3H, 5-Me), 7,11 c (1H, H ³).	9,35 уш.с (1Н, NН), 9,52 уш.с (1Н, ОН)
6.262в	6,85 д (1H, CH=C <u>H</u> , <i>J</i> 15,9 Гц), 7,53 д (1H, C <u>H</u> =CH, <i>J</i> 16,2 Гц), 7,41–7,63 м (5H, Ph)	1,99 с (3H, 3-Me), 2,03 с (3H, 5-Me), 6,63 уш. с (1H, H ⁶)	9,34 уш.с (1Н, NH), 9,55 уш.с (1Н, OH).
6.263a	3,61 с (2H, CH ₂), 7,25–7,34 м (5H, Ph)	2,08 c (3H, 2-Me), 2,15 c (3H, 3-Me), 6,83 c (1H, H ⁵)	9,49 уш.с (1H, NH), 9,51 уш.с (1H, OH)
6.2636	3,60 с (2H, CH ₂), 7,24–7,35 м (5H, Ph)	2,04 c (3H, 2-Me), 2,14 c (3H, 5-Me), 7,01 c (1H, H ³)	9,34 уш.с (1H, NH), 9,51 уш.с (1H, OH)
6.263в	3,59 с (2H, CH ₂), 7,24–7,34 м (5H, Ph)	1,91 c (3H, 3-Me), 1,95 c (3H, 5-Me), 6,57 c (1H, H ⁶)	9,28 уш.с (1H, NH), 9,45 уш.с (1H, OH)
6.264a	4,69 с (2H, OCH ₂), 6,98–7,34 м (5H, Ph)	1,92 c (3H, 2-Me), 2,19 c (3H, 3-Me), 6,91 c (1H, H ⁵)	9,53 уш.с (1H, NH), 9,69 уш.с (1H, OH)
6.2646	4,66 с (2H, OCH ₂), 6,99–7,35 м (5H, Ph)	1,99 c (3H, 2-Me), 2,17 c (3H, 5-Me), 6,89 c (1H, H ³)	9,04 уш.с (1H, NH), 9,29 уш.с (1H, OH)
6.264в	4,69 с (2H, OCH ₂), 6,95–7,34 м (5H, Ph)	1,99 c (3H, 3-Me), 1,94 c (3H, 5-Me), 6,59 c (1H, H ⁶)	9,18 уш.с (1H, NH), 9,30 уш.с (1H, OH)

Спектри ЯМР¹Н сполук **6.274–6.282, 6.284**

	-		
Спо-		Хімічні зсуви, д, м.ч.	
	протонів амінофенольного	HIDOTOLUD FINT NH OH	TROTOLID FRUIL V
луки	(хіноїдного) ядра	протонів груп IVII, ОП	протонів групи т
	6.68 д (1H, H ⁶), 7.03 vш.с (1H,		
6.274a	H^{3}), 7 22 π π (1H H^{5}), $I_{2,5}$ 1.8	$8,33 c (1H, N^{2}H), 8,53 c (1H, N^{2}H)$	6 97–7,51 м (5H, Ph)
0127 14	Ги Ісс 87 Ги	$N^{2}H$), 9,08 c (1H, OH)	
	$6.67 \text{ m} (1 \text{H} \text{H}^6) 7.07 \text{ yrm c} (1 \text{H}$,	
6 2746	H^{3} 7 20 π π (14 H^{5}) $L = 1.9$	8,31 c (1H, N'H), 8,46 c (1H,	2,23 с (3Н, Ме), 7,06–7,31 д.д
0.2740	$\begin{array}{c} 11 \ \mathbf{j}, \ \mathbf{j}, 20 \ \mathbf{J}.\mathbf{d} \ (111, 11 \ \mathbf{j}, \ \mathbf{j}, \mathbf{j}, 5 \ 1, 0 \\ \\ \Gamma_{11} \ \mathbf{J} \ 0 \ 7 \ \Gamma_{12} \end{array}$	$N^{2}H$), 9,06 ym.c (1H, OH)	(4Н), Ј 8,4 Гц
	$1 \text{ II}, J_{5,6} \text{ 6}, / 1 \text{ II}$		
6.75a	$2,14 \text{ c} (3\text{H}, \text{Me}^{-}), 6,87 \text{ J} (1\text{H}, 100 \text{ F})$	8,49 c (1H, N ² H), 8,60 c (1H,	6.93-7.45 м (5Н. Ph)
	H^{2}), /,19 χ (1H, H^{2}), $J_{3,5}$ 1,81 χ	N ⁻ H), 8,66 ym.c (1H, OH)	
6.756	2,14 с (3H, Me ²), 6,85 д (1H,	8,42 c (1H, N ² H), $8,47$ c (1H,	2,24 с (3Н, Ме), 7,07–7,32 д.д
0.700	Н ³), 7,19 д (1Н, Н ³), <i>J</i> _{3,5} 2,1 Гц	N ² H), 8,65 уш.с (1H, OH)	(4Н), Ј 8,4 Гц
()7(-	2,09 c (3H, Me ²), 2,12 c (3H,	$7,96 c (1H, N^{T}H), 8,93 c (1H,$	(01.7.4)
0.270a	Me^{3}), 7,23 c (1H, H ⁵)	N ² H), 9,35 yiii.c (1H, OH)	0,91-7,40 M (3H, PII)
			2.26 с (3Н. Ме). 6.74–6.76 л.л
	$2.09 c (3H Me^2) 2.11 c (3H$	$8.04 \text{ c} (1 \text{H} \text{N}^{1} \text{H}) 8.96 \text{ c} (1 \text{H})$	$(1H H^4)$ 7 10–7 15 T (1H
6.276в	M_{0}^{3} , 7.22 c (111 H^{5})	N^{2} II) 0.00 yrm c (111 OII)	U^{5} , 7.20, 7.22 π π (111, U^{6})
	Wie), 7,22 C (111, 11)	N 11), 9,99 ym.c (111, 011)	$11^{-11}, 7, 20 - 7, 22^{-1}, 22^{-1}, 22^{-1}, 11^{-1}$
			7,30 ym.c (1H, H)
	$2.07 \text{ c} (3 \text{H} \text{Me}^2) 2.10 \text{ c} (3 \text{H}$	8.96 c (1H N1H) 9.04 c (1H)	6,89–6,92 д.д (1Н, Н ⁺), 7,20-
6.276г	M_{2}^{3} , 7.22 $_{2}$ (11 H^{5})	$N^{2}H$ 10.54 yru c (11, 04)	7,25 т (1H, H ³ '), 7,34–7,37 д.д
	Me), 7,22 C (111, 11)	N П), 10,54 уш.с (ПП, ОП)	(1H, H ⁶ '), 7,74 к (1H, H ² ')
	2,06 c (3H, Me ²), 2,15 c (3H,	$7,77 \text{ c} (1\text{H}, \text{N}^{1}\text{H}), 8,77 \text{ c} (1\text{H}, 1)$	
6.277a	Me^{5}), 7,16 c (1H, H ³)	N ² H), 9,01 уш.с (1H, OH)	6,91–7,44 M (5H, Ph)
	2.06 c (3H. Me ²). 2.16 c (3H.	$7.72 c (1H, N^{T}H)$, 8.66 c (1H,	2.23 с (3Н. Ме). 7.06–7.31 л.л
6.2776	Me^{5}), 7, 16 c (1H, H ³)	$N^{2}H$, 8.99 viii c (1H, OH)	(4H) <i>J</i> 8 1 Ги
	$1 13 \pi (6H 6 220 Pr) 2.07 c$		(), • •, • • •
6 278-	(M_{0}^{3}) 2 10 2 29 x (111 $\pm D_{r})$	$7,82 c (1H, N^{T}H), 8,79 c (1H, 1)$	6.01.7.44 x (511. Dh)
0.2/ða	(Me), $5,19-5,28$ M (IH, <i>l</i> -Pf),	N ² H), 8,91 yiii.c (1H, OH)	0,91-7,44 M (3H, Ph)
	7,22 c (1H, H ³)		
	1,25 д (6H, 6.220-Pr), 2,06 с	7.64 c (1H N ¹ H) 8.70 c (1H	
6.279a	(Me ²), 3,19–3,28 м (1H, <i>i</i> -Pr),	$N^{2}H$ 0.67 yru c (14 OH)	6,88–7,47 м (5H, Ph)
	$7,24 c (1H, H^3)$	N 11), 9,07 ym.c (111, O11)	
		7,53 с (1H, N ¹ H), 8,70 уш.с	
6.280a	$2,04 \text{ c} (3\text{H}, \text{Me}^2), 2,09 \text{ c} (3\text{H},$	$(1H, N^2H)$, 10, 12, viii c	6.89–7.43 м (5Н. Ph)
0.2000	Me^{3}), 6,61 c (1H, H ⁶)	(1H, OH)	
		$7.65 \circ (1 \text{H} \text{N}^{1} \text{H}) \otimes 73 \text{ yrm} \circ$	
(2005	2,04 c (3H, Me ⁵), 2,08 c (3H,	(111, 11), 8, 75 ym.c	2,22 с (3Н, Ме), 7,03–7,31 д.д
6.2800	Me^{3}), 6.60 c (1H, H ⁶)	(1H, N ⁻ H), 11,02 ym.c	(4H). <i>J</i> 8.1 Ги
		(1H, OH)	(),,
6 2810	2,09 c (3H, Me ²), 2,20 c (3H,	7.04 ym c (1H NH)	$7.13_7.54 \times (5H \text{ Pb})$
0.2014	Me^{3}), 6,72 c (1H, H ⁵)	7,04 ym.c (111, 111)	7,15-7,54 M (511, 1 II)
(2,03 д (3H, Me ²), 2,10 с (3H,		2,34 с (3Н, Ме), 7,17–7,44 д.д
6.282a	Me^{3}), 7,12 c (1H. H^{5})	6,99 уш.с (1H, NH)	(4Н), Ј 8.1 Ги
6.284a	$2.12 \text{ c} (6\text{H}, 2\text{Me}^{3,5})$	7.07 уш.с (1H. NH)	7.12–7.49 м (5H. Ph)
	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	······································	2.33 с (3Н. Ме). 7.15–7.36 п. п.
6.2846	2,12 c (6H, 2Me ^{3,5})	6,91 уш.с (1Н, NH)	(AL) I 0 1 Fm
		· · · · · ·	(4П), Ј 8,1 I Ц

Таблиця В.27

Спектри ЯМР¹Н продуктів реакції N-арилсульфоніл-1,4-бензохінонімінів з діалкілфосфітами **6.2916**, **6.292а,б**, **6.299а–в**

1 1	
ArSO ₂ NH	$= \langle X \rangle_{2}$
(AlkO) ₂ P ⁵	$= \langle {}_{6} \rangle$
6.2916, 6.29	л 19а–в



Сполу	Розчин-				Xi	мічні зсуг	ви, δ _Н , м.ч.		
ки	ник	H ²	$H^{3}(CH_{3}^{3})$	$H^{5}(CH_{3}^{5})$	H^{6}	NH(OH)	ArSO ₂	А1к	J, Гц
6.2916	(CD) ₂ CO					8.8 уш.с	7.41–7.82 д.д (4Н), 2.45 с (3Н, СН ₃)	1.28с (6H, CH ₃), 1.30 с (6H, CH ₃), 4.80-4.86 м (2H, CH)	
6.292a	(CD ₃) ₂ CO					3.90 уш.с	7.64–8.01 м (5Н)	1.28–1.33 т (6H, CH ₃), 4.24–4.29 к (4H, CH ₂)	
6.2926	CDC1 ₃					3.96 уш.с	7.27–7.29 д.д (4Н), 2.45 с (3Н, СН ₃)	1.39 т (6H, CH ₃), 4.34 к (4H, CH ₂)	
6.299a	CDCl ₃	6.27 д	1.99 д	1.99 д	6.27 д	5.88 д	7.26–7.71 д.д (4Н), 2.44 с (3Н, СН ₃)	1.27 т (6Н, СН ₃)	J H-CH ₃ 4.4
								4.12 к (4H, CH ₂)	ин-р 10.8
6.2996	CDC1 ₃	_	1.97 д	1.97 д	_	6.61 д	7.28–7.62 д.д (4Н), 2.45 с (3Н, СН ₃)	1.28 т (6H, CH ₃), 4.12 к (4H, CH ₂)	J _{H-P} 10.5
6.299в	CDC1 ₃	_	1.96 д	1.96 д		6.23 д	7.28–7.62 д.д (4Н), 2.45 с (3Н, СН ₃)	1.28 т (12H, CH ₃), 4.68 к (2H, CH)	J _{H-P} 10.5

Спектри ЯМР¹Н продуктів реакції N-арилсульфоніл-п-хінонімінів з біс(п-диметиламінофеніл)фосфінітом 6.297, 6.306–6.309, 6.312, 6.313, 6.315–6.319, 6.321, 6.322

			,				
Спо-					Хімічні зсу	ви, δ , м.ч.	
луки	H^3	H^{5}	H^{6}	H^{7}	H^{8}	NH	OH
1	2	3	4	5	6	7	8
6.306a	6.81–6.89 д.д	7.05–7.10 д.д	6.68–6.73 д	_	_	9.77 уш.с	11.21 уш.с
6.3066	7.22-7.23 д	6.76-6.77д	_	_	_	10.00 уш.с	12.28 уш.с
6.307	6.79 c	6.79c	_	_	_	_	10.43 уш.с
6.308a	—	—	_	_	_	10.51 уш.с	_
6.309	_	—	_	_	_	_	11.49 уш.с.
6.312	2.07 c (3H_CH ₂)	2.30 c (3H CH₂)	6.60 д	_	_	9.00 уш.с	13.26 уш.с
6.313 ^a	7.05 c	7.05 c	2,57 (3H, CH ₃)			8.23 уш.с.	12.85 уш.с.
6.315	6.53-6.57 д	8.20 д	7.53–7.64 м	7.53–7.64 м	8.05 д	9.78 уш,с	12.96 уш.с
6.316	6.98-7.02 д	8,08 д	7.78–7.88 м	7.78–7.88 м	7.97 д	-	13,01 уш.с
6.318	6.52-6.56 д	8.10 д	7.80–7.89 м	7.80–7.89 м	7.96 д	8.45 уш.с	
6.319	_	8.20 д	7.51–7.63 м	7.51–7.63 м	8.04 д	9.76 уш.с	12.94 уш.с
6.321	_	8.16–8.18 к	7.55-7.62м	7.55-7.62м	7,79–7.80 к	—	10.24 уш.с
6.322	6.67 д	746 д.д	7.52 д	_	_	10.01 уш.с	_
6 297						10.48 уш.с	
0.471						(2H)	

Продовження табл.В.28

Спо-	Хімічні зсуви, б	б, м.ч.	ΙΓн
луки	ArSO ₂	$(CH_3)_2NC_6H_4$	Ј, ІЦ
1	9	10	11
6.306a	7.17–7.47 д.д (4Н), 2.34 с (3Н, СН ₃)	6.75–7.30 д.д (8Н), 2.99 с (12Н, СН ₃)	$J_{\rm H\ P}^{\ 3}\ 14, J_{\rm H\ H}^{\ 3}\ 5\ 2.5, \\J_{\rm H\ H}^{\ 5}\ 6\ 9$
6.3066	7.20–7.48 д.д (4H), 2.33 с (3H, CH ₃)	6.81–7.31 д.д (8Н), 3.01 с (12Н, СН ₃)	$J_{H}^{3}_{H}^{5}_{H}^{5}_{2}$
6.307	7.51–7.69 м (5Н)	6.69–7.53 д.д (8Н), 2.95 с (12Н, CH ₃)	
6.308a	7.66–7.77 м (5Н)	6.72–7.58 д.д (8Н), 2.98 с (12Н, СН ₃)	
6.309	7.66–7.77 м (5Н)	6.75–7.61 д.д (8Н), 2.98 с (12Н, CH ₃)	
6.312	7.25–7.46 д.д (4H), 2.45 с (3H, CH ₃)	6.78–7.31 д.д (8Н), 2.99 с (12Н, СН ₃)	$J_{\mathrm{H}^{6}\mathrm{CH}_{3}} 4$
6.313 ^a	7.03–7.46 т (4Н), 2.49 с (3Н, СН ₃)	6.69–7.10 д.д (8Н), 2.96 с (12Н, СН ₃)	
6.315	7.21–7.49 д.д (4Н), 2.25 с (3Н, СН ₃)	6.78-7.20 д.д (8Н), 3.01 с	J _H ³ _P 12

-			
		(12H, CH ₃)	
6.316	7.18–7.53 д.д (4H), 2.33 с (CH ₃)	6.67–7.46 д.д (8Н), 2.94 с	J _H ³ _P 12.4
		$(12H, CH_3)$	
6 318	7 17–7 53 лл (4Н) 2 26 с (3Н СНа)	6.78–7.49 д.д (8Н), 3.01 с	$J_{H P}^{3} 12.4$
0.010	7.17 7.55 d.d (111), 2.20 C (511, C113)	(12H, CH ₃)	
6 310	7.21.7.52 H H (AH) 2.44 c (2H CH)	6.73–7.45 д.д (8Н), 2.98 с	
0.319	7.21–7.32 J.J (4H), 2.44 C (5H, CH ₃)	(12H, CH ₃)	
6 321	7 30-7 62 лл (АН) 2 39 с (3Н СНа)	6.76–7.50 д.д (8Н), 2.99 с	
0.321	7.50-7.02 д.д (411), 2.57 с (511, С113)	(12H, CH ₃)	
6 3 7 7	7 31 7 52 J J (8H) 2 37 c (6H CH.)	6.67–7.33 д.д (8Н), 2.94 с	
0.322	7.51-7.52 d.d (611), 2.57 C (611, C113)	(12H, CH ₃)	
6.297	7.39–7.69 д.д (8Н), 2.41 с (6Н, СН ₃)		

Примітка: ^аСигнал протонів групи СН₃ в положенні 2 бензольного кільця (синглет) δ 2.20 м.ч.

ДОДАТОК Г Спектри ЯМР ¹³С синтезованих сполук

Таблиця Г.1

Спектри ЯМР ¹³С (CDCl₃) сполук **2.16д, 2.18д, 2.22б,д, 2.41б, 2.46а,б**

						Xin	пічні з	суви,	δс, м.ч	[.					
Сполу-		xi	нонімі	нне яд	ро			A	xr'-C=1	N			Ars	SO ₂	
ки	C1	C ²	C ⁶	C ³	C ⁵	C ⁴	C=N		R			C^1	C^{2} , C^{6}	C^{3}, C^{5}	C^4
	(C=O)	$(CH_3)^2$	(CH ₃) ⁶	(CH ₃) ³	(CH ₃) ⁵	(C=N)		C ¹	C^{2}, C^{6}	C^{3}, C^{5}	C ⁴	-	-,-	-,-	_
2.16д	178.25	142.04	134.64	135.17	131.98	156.00	168.07	131.33	129.21	129.13	134.71	140.06	128.94	132.22	128.13
2.18д	172.15	141.28	141.28	132.26	132.26	154.42	167.69	131.16	129.29	129.16	134.79	139.94	128.91	132.10	128.24
2.226 ^a	169.31	139.16	139.16	138.92	138.92	143.92	163.62	131.40	129.58	129.10	134.66	139.34	128.55	134.03	127.45
2.22д	169.22	139.17	139.17	139.05	139.05	144.55	164.20	131.17	129.21	128.90	134.29	139.86	128.62	132.28	128.18
2.416	171.59	138.83	138.83	141.66, 16.72	14 1.66, 16.72	152.54	163.56	130.65	129.37	128.56	134.23	140.42	128.37	132.20	127.79
2.46a	181.73	141.40, 14.66	141.40, 14.66	138.26	138.26	146.08	164.90	132.14	128.86	128.77	133.56	141.12	127.34	128.57	132.66
2.466	181.64	141.60, 14.67	141.60, 14.67	138.14	138.14	146.19	165.13	132.02	129.17	128.94	133.72	140.27	128.61	132.09	127.73

Примітка: ^а Сигнал атому Карбону групи СН₃ в СН₃С₆Н₄SO₂, δ_C 21.59 м.ч.

Спектри ЯМР ¹³С (CDCl₃) сполук **3.13а**, **3.14а**, **3.226**, **3.23а**, **3.24б**, **3.326**, **3.41а**, **3.41б**, **3.49а**, **3.50а**, **3.51а**, **3.52в**, **3.54а**, **3.55а**, **3.72а**, **3.73а**, **3.74а**, **3.76а**, **3.77а**, **3.80а**, **3.81а**, **3.87а**, **3.88а**, **3.92а**, **3.93а**, **3.98а**, **3.103а**

	Хімічні зсуви б, м.ч.													
Спо-		C^2	C ³ ,		C^5	С ^{6.} ,				Ar				
луки	C ¹	$(CH_3)^2$	$(CH_3)^3,$ i-Pr ³	C ⁴	$(CH_3)^5$	(CH ₃) ⁶ , i-Pr ⁶	C ¹	C ²	C ³	$\begin{array}{c} \text{C}^{3},\\ (\text{CH}_{3})^{3}\end{array}$	C ⁵	C ⁶		
3.13 a	186.71	132.79	149.52; 18.79	167.84	55.46	50.75	139.40	127.73	129.25	133.97	129.25	127.73		
3.14 a	186.94	132.28	149.24; 18.87	168.10	38.68	43.81	139.29	127.67	129.19	133.93	129.19	127.67		
3.226	174.83	135.83	146.46; 17.02	164.68	58.64	81.63	137.78	127.82	129.93	145.52 21.71	129.93	127.82		
3.23a	175.11	130.15	149.33; 20.45	165.31	49.79	56.59	138.96	127.69	129.30	134.15	129.30	127.69		
3.246	170.39	138.91	143.39; 18.94	155.76	140.81	139.34	139.11	126.89	129.68	144.28 21.63	129.68	126.89		
3.32в	179.49	140.96	142.30	164.16	56.67	64.34; 22.39	141.08	128.55	148.41	133.07	130.77	123.10		
3.41a	179.71	138.03	140.53	163.35	45.70	55.23; 25.27	139.05	127.61	129.21	134.07	129.21	127.61		
3.416	179.77	136.13	140.68	162.90	45.57	55.59; 25.29	137.82	127.76	129.85	145.27 21.70	129.85	127.76		
3.49a	187.74	64.53 18.48	56.71	169.08	148.94 22.01	132.79	139.42	127.61	129.15	133.85	129.15	127.61		
3.50a	187.70	144.61 27.70	128.41	169.60	60.51 17.09	53.53	140.08	127.27	129.09	133.51	129.09	127.27		
3.51 a	189.47	133.95	148.89; 18.75	169.44	59.04	83.21; 36.23 18.75; 17.59	139.24	127.66	129.22	134.08	129.22	127.66		
3.52в	186.83	63.27	68.16; 24.36	170.94	132.72	148.27; 28.58 20.98; 20.31	142.10	125.32	155.53	130.57	127.94	122.69		
3.54a	188.24	129.24	158.22; 28.48 21.05; 20.38	168.08	57.27	64.41; 22.01	139.56	127.54	129.19	133.82	129.19	127.54		
3.55a	188.39	133.80	157.95; 28.31 20.95; 20.30	167.95	47.91	56.52; 24.61	139.47	127.51	128.82	129.16	128.82	127.51		
3.72a	181.34	64.38 16.71	56.59	167.40	145.19 22.66	139.49	139.40	127.65	129.25	133.96	129.25	127.65		

3.73a	181.51	55.58 20.12	46.59	167.08	148.23 25.48	133.95	139.32	127.55	129.18	133.91	129.18	127.55
3.74a	183.17	141.12	144.98; 18.89	167.54	58.75	82.96; 36.48 17.60;1 6.43	139.10	127.63	129.28	134.07	129.28	127.63
3. 76a	181.65	138.04	152.28; 32.06 19.78; 18.27	166.27	57.33	64.12; 22.63	139.59	127.51	129.25	133.93	129.25	127.51
3.77a	181.81	133.90	155.11; 35.90 19.96; 18.16	165.51	47.77	55.55; 25.47	139.59	127.50	12924	133.00	129.24	127.50
3.80a	186.73	132.46	149.03; 22.50	170.18	50.92 25.22	62.88	141.02	126.87	129.06	133.33	129.06	126.87
3.8 1a	186.92	148.66	132.18;22. 51	170.41	62.62 28.34	53.89	141.20	126.82	129.06	133.27	129.06	126.82
3.8 7a	185.97	142.96 15.62	142.05	163.96	56.44	64.37; 22.41	139.51	127.68	129.20	133.92	129.20	127.68
3.88 a	185.26	145.86	136.46	164.67	46.20	56.05; 24.98	139.56	127.56	129.12	133.80	129.12	127.56
3.92a	171.54	132.86	147.59; 21.93	162.07	147.59 21.93	132.86	141.75	126.84	129.11	133.24	129.11	126.84
3.93a	175.12	136.47	146.29; 22.86	167.91	77.13 22.10	88.51	140.41	127.07	129.24	133.75	129.24	127.07
3.98a	187.11	141.54 15.35	144.05; 13.71	168.41	50.79	55.14	139.67	127.55	129.14	133.74	129.14	127.55
3.103 a	181.66	72.93 20.94	70.44; 19.55	167.24	128.74	141.77	139.41	127.37	129.16	133.81	129.16	127.37

					Хімі	чні зсуви	δ. м.ч.				
Спо-	0.0		C ² ,	C ³ ,		C ⁵ ,	C ⁶ ,		Ar	CO	
луки	C=U	C^1	$(CH_3)^2$,	$(CH_3)^3$,	C^4	(CH ₃) ⁵ ,	(CH ₃) ⁶ ,	C^1	C^2	C^3	C ⁴ ,
	(apoin)		$(i-\mathrm{Pr})^2$	$(i-\mathrm{Pr})^3$		$(CH_2Br)^5$	(<i>i</i> -Pr) ⁶	C	C	C	$(CH_3)^4$
4.66 a	175.34	175.39	173.88; 14.87	138.79	140.54	138.91	138.75	131.85	128.66	128.82	133.61
4.48a	175.48	181.77	140.61; 14.32	138.46	166.72; 144.84	138.46	140.61	132.49	128.65	128.65	133.18
4.486	175.68	181.87	140.49; 14.42	138.53	.38.53 162.65 1		140.49; 14.42	129.63	128.68	129.39	144.14; 21.71
4.48в	174.39	181.66	139.66; 14.37	138.29	145.29	138.29	139.66; 14.37	130.96	129.06	129.99	140.84
4.48г	173.33	181.56	141.32; 14.57	137.95	146.00	137.95	141.32; 14.57	137.60	123.95	129.74	150.48
			148.60;				148.60;				136.78
4.49a	176.01	177.20	30.79;	136.90	147.02	136.90	30.79;	132.56	128.68	133.24	
			19.78;				19.78;				
			19.55				19.55				
			30.91:				30.91:				
4.49г	173.32	181.66	19.75;	136.34	147.11	136.34	19.75;	137.78	123.90	129.73	150.43
			19.50				19.50				
4.50a	175.80	176.71	143.35;	137.15	148.33	140.76;	137.62	132.12	128.57	128.77	133.37
			14.75			16.89	140.00				
				138 25.			148.02; 31.30:				
4.51a	175.78	177.24	142.48	16.25,	148.76	136.67	19.66 [.]	132.19	128.62	128.80	133.38
				10.90			19.66				
						147.28;					
4 529	174 92	177 07	140.32;	137.00	150.99	31.46;	136 91	132 15	128 49	128 76	133 19
- T ,524	171.72	177.07	14.72	137.00	150.77	20.01;	150.71	152.15	120.17	120.70	155.17
						20.01					l

Спектри ЯМР ¹³С (CDCl₃) хіноїдних сполук **4.66а, 4.48а–г, 4.49а,г, 4.50а, 4.51а, 5.52а**

C	I30-		Хімічні зсуви б, м.ч.														
Спо-	130-	0.0		C^2 ,				C ⁶ ,		А	r						
луки	мери	C=0	C ¹	CH в $(i-Pr)^2$,	C ³	C ⁴	C ⁵ ,	CH в $(i-Pr)^6$,	<u></u> 1	α^2	c ³ c ⁵	C4,					
		(ароіл)		Me в $(i-Pr)^2$, in the second s	Me в $(i-Pr)^6$	C.	€-, €•	C°, C°	$(CH_3)^4$					
5 07	ľ	177 70	107 52	149.50, 35.61 [*] ,	140.24	155 01	50.01	83.78, 31.92 [*] ,	121 20	120.62	120.04	12/21					
5.07	N	177.70	107.33	20.24 [*] , 18.75 [*] ,	140.34	155.91	59.91	18.38 [*] , 17.12 [*]	131.20	129.02	120.04	134.31					
5 90	n	175 10	107.01	151.40, 32.03*,	126 70	156.01	FF 0F	74.38, 29.14 [*] ,	126.62	120.40	102.00	150.02					
5.89	3	1/5.18	187.21	20.32 [*] , 18.48 [*]	136.79	156.21	55.85	18.16 [*] , 15.16 [*]	130.03	130.48	123.88	150.83					
5 90	TC	175 51	107.02	150.49, 35.61*,	120.41	157.00	50 74	83.47, 32.09 [*] ,	126.00	120 (1	102.07	150.00					
5.89	К	1/3.51	187.23	20.24 [*] , 18.67 [*]	139.41	157.20	39.74	18.30 [*] , 17.05 [*]	130.09	130.61	123.97	150.99					
	·		*		•												

Спектри ЯМР¹³С (CDCl₃) циклогексенових сполук 5.87, 5.89

Примітка: * можливе альтернативне віднесення сигналів.

Таблиця Г.5

Спектри ЯМР¹³С (CDCl₃) N-ацил-2,3,5,6-тетрабром-1,4-бензохінонімінів **6.31а-в**

Сполуки	Хімічні зсуви, δ _C , м.ч.
6.31a	181.05 (С=О ацетил), 169.24 (С=О), 143.86 (С=N), 138.36 (С ² , С ³ , С ⁵ , С ⁶), 17.31 (СН ₃)
6.316	170.97 (С=О ароїл), 169.26 (С=О), 162.21 (С=N), 138.39 (С ² , С ⁶), 137.95 (С ³ , С ⁵), 134.85 (С ⁴ в ArCO), 130.86 (С ³ в ArCO), 128.95 (С ² в ArCO), 127.11 (С ¹ в ArCO)
6.31в	171.04 (C=O ароїл), 169.66 (C=O), 162.24 (C=N), 146.12 (C ⁴ в ArCO), 138.50 (C ² , C ⁶), 130.93 (C ³ в ArCO), 126.69 (C ² в ArCO), 125.84 (C ³ , C ⁵), 124.27 (C ¹ в ArCO), 21.91 (CH ₃ в ArCO)

Таблиця Г.6

Спектри ЯМР¹³С хінонмоноімінів **6.63д, 6.68а,б** (розчинник – CDCl₃)

		Хімічні зсуви, δ _C , м.ч.																	
Спо-			xii	ноні	мінн	е ядр	0				P	h–C=	=N			4-X	$-C_6H_4S$	O_2	
Луки	$C^{I}=O$	C^2	C ⁵	C ⁶	C ³	C ⁴ =N	CH ₃ ³	<i>i</i> -Pr	CH, <i>i</i> -Pr	C ⁷ =N	C ^{1"}	C ^{2"}	Ph C ^{3''}	C4''	$\mathbf{C}^{I'}$	C ^{2'}	C ^{3'}	C4'	4-CH ₃ (4-X)
6.63д	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
6.68a	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	-
6.685	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

Спо- луки	C^1	C^{2} , (MeC ²) ^a	C ³ , (MeC ³)	C^4	C^{5} , (Me C^{5})	C^6 , $(MeC^6)^a$	ArSO ₂
6.89a	186.11	132.72	146.89, 20.48	164.99	146.89, 20.48	132.72	126.52,128.89, 133.68, 142.58
6.896	186.42	133.60	147.02, 20.68	164.72	147.02, 20.68	133.60	21.57, 126.56, 129.53, 139.44, 143.69
6.89в	185.95	133.74	146.62, 20.34	165.27	146.62, 20.34	133.74	127.96,129.15,139.19, 141.00
6.89д	185.97	134.24	147.89, 20.41	166.41	147.89, 20.41	134.24	124.32,127.94,146.46, 150.31
6.89e	186.10	133.51	146.96, 20.48	164.39	146.96, 20.48	133.51	55.55, 114.07, 128.72, 163.03, 134.41, 163.03
6.91a	186.56	145.80, 15.96	136.45	164.84	126.96	145.47, 16.78	127.38,129.05, 133.68, 140.59
6.916	186.62	145.30, 15.94	136.55	164.56	126.91	145.00, 16.78	21.61, 127.47, 129.67, 137.70, 144.36
6.91в	186.31	145.62, 15.83	136.21	164.98	126.84	145.32, 1666	128.81, 129.24, 139.14, 139.87
6.91д	186.32	145.94, 16.16	135.88	165.92	127.04	145.90, 16.95	124.27,128.73, 146.32, 150.40
6.91e	186.63	145.18, 16.01	136.53	164.21	126.70	144.87, 16.84	55.69, 114.25, 129.63, 131.93, 163.51

Спектри ЯМР ¹³С (CDC1₃) N-арилсульфоніл-3,5-диметил-1,4-бензохінонімінів **6.89а–в,д,е** та N-арилсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонімінів **6.91а–в,д,е**, δ_C , м.ч.

Примітка: ^а для сполук **6.91а–в,д,е** можливе альтернативне віднесення сигналів.

Хімічні зсуви атомів Карбону [δ(C), м.ч.] в ЯМР ¹³С спектрах N-ароїлбензохінонмоноімінів **6.96а–е**



Хімічні зсуви атомів Карбону [δ(C), м.ч.] в ЯМР ¹³С спектрах 2,6-дизаміщених п-хінонмоноімінів 6.97, 6.98

	$O = \underbrace{N}_{6-5} X - \underbrace{I'}_{2'-3'} R^2$													
Спо- луки	Х	\mathbf{R}^1	R^2	C^{I}	C^{2}, C^{6}	C^3, C^5	C^4	$C^{l'}$	C ^{2'}	C ^{3'}	C4'	C ^{2,6} _{cep.}	C _{cep.}	
6.97в	_	i-Pr	Н	186.63	150.78, 151.56	134.48, 121.09	158.40	149.81	120.90	128.90	125.46	151.17	127.79	
6.97г	_	i-Pr	OEt	186.58	150.15, 151.07	134.58, 121.09	157.62	142.78	123.47	114.85	157.62	150.61	127.84	
6.98a	SO_2	t-Bu	OMe	186.35	157.24, 157.24	133.46, 123.76	165.47	132.25	127.68	114.29	163.52	157.24	128.61	
6.986	SO_2	t-Bu	NO ₂	186.00	158.35, 158.35	132.76, 124.08	167.00	146.17	128.71	124.22	150.42	158.35	128.42	
6.98в	SO_2	i-Pr	Me	185.81	154.61, 154.61	133.17, 123.37	165.38	137.64	127.40	129.68	144.33	154.61	128.37	
6.98г	SO_2	t-Bu	Me	186.39	157.33, 157.33	133.41, 123.91	165.82	137.73	127.45	129.73	144.33	157.33	128.66	
6.98д	SO_2	t-Bu	Н	186.27	157.43, 157.43	133.27, 123.93	166.01	140.62	127.38	129.02	133.27	157.43	128.60	
6.98e	SO_2	t-Bu	Cl	186.14	157.67, 157.67	133.08, 123.91	166.26	139.04	128.55	129.34	139.96	157.67	128.50	



				/				,.,	, ,					
Спо-	2	Хінонімі	нне ядр	0			R–C=N			$4-X-C_6H_4SO_2$				
луки	C ¹ (C=O)	C^{2}, C^{6} (CH ₃) ² , (CH ₃) ⁶	C^{3}, C^{5} (CH ₃) ³ , (CH ₃) ⁵	C ⁴ (C=N)	C=N	C ¹ (CH ₃)	C^2, C^6	$\frac{R}{C^{3,}C^{5}}$	C^4	C^1	C^{2}, C^{6}	C ^{3,} C ⁵	C^4	X
6.104a	185.84	135.02	129.10	156.92	168.28	131.71	129.08	128.84	134.28	141.14	127.43	135.20	132.89	-
6.1046	185.80	135.02	129.03	156.89	167.94	131.87	129.42	129.01	134.12	138.33	127.53	135.09	143.74	21.52
6.104e	185.71	134.89	129.51	157.29	166.84	131.87	129.45	130.29	140.97	138.15	127.56	135.27	143.94	21.56
6.104ж	185.77	134.88	132.09	156.91	168.61	131.26	129.09	129.04	134.49	139.85	128.92	135.29	127.99	-
6.1043	186.62	144.70, 16.27	131.22	156.99	169.05	131.21	129.17	129.02	134.16	140.46	129.05	132.05	127.78	-
6.104и	186.29	133.42	145.21, 18.89	155.84	164.84	131.25	129.24	128.38	133.97	140.71	128.60	132.15	127.59	-
6.104к	186.60	144.30, 16.26	129.72, 129.43	153.38, 153.34	173.03	25.94, 25.90	-	-	-	137.98	127.65	131.13	143.75	21.57
6.104л	186.10	133.30, 133.14	145.14, 145.03, 18.78, 18.66	152.03	168.00	25.55, 25.50	-	-	-	139.29	128.54	129.16	139.29	21.55

Спектри ЯМР¹³С (CDCl₃) N-[N-арилсульфоніларил(метил)імідоїл]-1,4-бензохінонімінів **6.104 а,б,е–л**, *б*, м.ч.

Спектри ЯМР¹³С 2,3,5,6-тетрахлор-4-арилсульфоніламідо-4-алкокси-2,5циклогексадієн-1-онів **6.1083,е** та 2,3-дихлор-4-п-толілсульфоніламідо-4-етокси-2,5-

	μиклогексиотен-1-ону 0.111 е
Сполуки	Хімічні зсуви, δ _C , м.ч.
	169.14 (C=O), 148.09 (C ² , C ⁶), 133.84 (C ³ , C ⁵), 144.64 (C ⁴ B
6 1080	$ArSO_2$), 136.12 (C ¹ B ArSO ₂), 129.72 (C ³ , C ⁵ B ArSO ₂), 127.46 (C ² ,
0.100a	С ⁶ в ArSO ₂), 85.55 (С ⁴), 63.77 (ОСН ₂), 30.94 (СН ₂), 21.65 (СН ₃ в
	ArSO ₂), 18.99 (CH ₂), 13.64 (CH ₃ в RO)
	169.21 (C=O), 148.13 (C ² , C ⁶), 132.64 (C ³ , C ⁵), 143.25 (C ⁴ в
(100.	ArSO ₂), 137.42 (C ¹ B ArSO ₂), 129.34 (C ³ , C ⁵ B ArSO ₂), 126.63 (C ² ,
0.1086	С ⁶ в ArSO ₂), 85.89 (С ⁴), 59.76 (ОСН ₂), 21.08 (СН ₃ в ArSO ₂). 14.57
	(CH ₃ в RO)
	175.33 (C=O), 149.66, 130.67 (C ⁹ , C ¹⁰), 136.83 (C ¹ в ArSO ₂),
(111.	136.63, 135.40 (C ² , C ³), 133.42, 130.09, 128.56, 127.06 (C ⁵ , C ⁵ , C ⁷ ,
0.111e	С ⁸), 129.24 (С ³ , С ⁵ в ArSO ₂), 127.01 (С ² , С ⁶ в ArSO ₂), 59.03
	(OCH ₂), 21.43 (CH ₃ B ArSO ₂), 14.59 (CH ₃ B RO)

Спектр ЯМР ¹³С хінолідної структури 6.136а



Спо-	Хімічні зсуви, б _с , м.ч.											
лука	С=О (хін.)	C=O	C ^{3,5}	$\mathrm{C}^{4'}$	C ^{3',5'}	C ^{2',6'}	C ^{2,6}	C^4	MeO	<u>C</u> H ₂	4-Me	3,5-Me
6.136a	184,97	168,64	153,04	137,36	130,74	129,9	129	83,31	49,63	43,33	21,09	16,81

Таблиця Г.13

Спектри ЯМР¹³С (ДМСО-d₆) 4-п-бромфеніламіно-4-п-толілсульфоніламідо-2,3,5,6тетрахлор-2,5-циклогексадієн-1-ону **6.153д**, 4-п-бромфеніламіно-4-

арилсульфоніламідо-1-арилсульфоніліміно-2,3,5,6-тетрахлор-2,5-циклогексадієнів

	0.1000,0
Сполуки	Хімічні зсуви, б _С , м.ч.
	169.40 (C=O), 144.76 (C ² , C ⁶), 143.14 (C ⁴ в ArSO ₂), 139.60 (C ¹ в
6 152-	ArSO ₂), 139.22 (C ⁴ B Ar'NH), 132.65 (C ³ , C ⁵), 132.47 (C ¹ B Ar'NH),
0.155Д	130.80 (C ³ , C ⁵ в ArSO ₂), 129.55 (C ² , C ⁶ в Ar'NH), 126.71 (C ² , C ⁶ в
	ArSO ₂), 125.83 (C ³ , C ⁵ B Ar'NH), 79.25 (C ⁴), 21.10 (CH ₃ B ArSO ₂)
	149.80 (C=N), 142.09 (C ⁴ в Ar'NH), 139.18 (C ¹ в ArSO ₂ NH), 134.64
	$(C^1 \text{ B ArSO}_2\text{N}), 134.10 (C^2, C^6), 133.09 (C^3, C^5), 132.14 (C^4 \text{ B})$
(1(()	ArSO ₂ NH), 131.20 (С ¹ в Ar'NH), 129.25 (С ⁴ в ArSO ₂ N), 129.10 (С ³ ,
0.1008	С ⁵ в ArSO ₂ N), 127.67 (С ³ , С ⁵ в ArSO ₂ NH), 126.57 (С ² , С ⁶ в Ar'NH),
	125.48 (C ² , C ⁶ в ArSO ₂ NH), 124.05 (C ² , C ⁶ в ArSO ₂ N), 123.80 (C ³ , C ⁵
	в Ar'NH), 108.30 (С ⁴)
	144.48 (C=N), 142.77 (C ⁴ в ArSO ₂ NH), 141.34 (C ⁴ в ArSO ₂ N), 139.35
	(C ¹ в ArSO ₂ NH), 139.20 (C ⁴ в Ar'NH), 134.89 (C ² , C ⁶), 134.87 (C ¹ в
6 1665	ArSO ₂ N), 134.43 (C ³ , C ⁵), 131.82 (C ³ , C ⁵ B ArSO ₂ N), 131.31 (C ¹ B
0.1000	Ar'NH), 130.92 (C ² , C ⁶ B Ar'NH), 129.52 (C ³ , C ⁵ B ArSO ₂ NH), 128.84
	(C ³ , C ⁵ в Ar'NH), 127.31 (C ² , C ⁶ в ArSO ₂ NH), 126.73 (C ² , C ⁶ в
	ArSO ₂ N), 110.35 (С ⁴), 21.17 (СН ₃ в ArSO ₂ NH та ArSO ₂ N)

6.166а,б

Спектри ЯМР ¹³С 2-азидо-N-п-толілсульфоніл-5,6-дихлор-1,4-бензохіноніміну **6.1896** та 4-азидо-4-фенілсульфоніламідо-2,3,5,6-тетрахлор-2,5-циклогексадієн-1-ону **6.192а**

1	
Сполуки	Хімічні зсуви, б, м.ч.
6.1896	157.34 (C=N), 144.96 (C ⁴ в ArSO ₂), 143.70 (C ⁵), 142.19 (C ⁶), 137.76 (C ²), 137.12 (C ¹ в ArSO ₂), 129.85 (C ³ , C ⁵ в ArSO ₂), 127.64 (C ² , C ⁶ в ArSO ₂),
	112.03 (C ³), 21.69 (Me в ArSO ₂)
6.192a	169.41 (C=O), 147.51 (C^2 , C^6), 140.78 (C^1 B ArSO ₂), 134.51 (C^4 B ArSO ₂), 132.88 (C^3 , C^6), 120.05 (C^3 , C^5 D ArSO ₂), 127.45 (C^2 , C^6 D ArSO ₂), 76.24 (C^4)
	155.88 (C, C), 129.95 (C, C BAISO2), 127.45 (C, C BAISO2), 70.54 (C)

Спектри ЯМР¹³С діетил-N-фенілсульфоніл-N-2,3,5,6-тетрахлор-4гідроксифеніламідофосфату **6.292a** та 3,5-диметил-2,6-дихлор-4-п-толілсульфоніламідо-4-діалкоксифосфорил-2,5-циклогексадієн-1-онів **6.2996,6**



Сполици		Хімічні зсуви, б _С , м.ч.												
Сполуки	C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	C^6	C^7	C^8	C ⁹	C^{10}	C ¹¹	C^{12}	C^{12}	
6 2020	121 03 ^a	13/ 07	140.86	120 20 ^a	136 30	120 71	130 17	152 33	65.77,	16.34,				
0.292a	121.05	134.97	140.80	129.20	130.30	129.71	130.17	152.55	65.86	16.43	_	_	_	
6 2005	170.84	122 12	150.62	76 52	137.08	127 50	120.56	144 50	65.85,	16.06,		21.48	20.27	
0.2330	170.04	133.12	130.02	70.52	137.08	127.30	129.30	144.30	65.96	16.13	_	21.40	20.27	
6 200p	171 17	122 25	150.67	75 51	137 16	127 71	120.78	144 72	69.12,	23.49,	24.02,	21.61	20.50	
6.299в	171.17	155.55	130.07	/3.31 13/.1	137.10	5/.10 12/./1	129.78	144.72	69.89	24.07	24.07	21.61	20.59	

Примітка: ^а Можливе альтернативне віднесення сигналів.

додаток д

Таблиця Д.1

Спо- луки	Розчинник	Концен- трація вихідної речовини, моль/л	Співвідно- шення: вихідна речовина – хлор	Темпе- ратура реакції, ℃	Продукти реакції (вихід, %)
	CHCl ₃	0,5	1:1	35	3.2a , 3.7a ¹
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	30	$3.3a(75)^2$
3.1 a	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:2	35	$3.2a(64)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	35	$3.2a, 3.8a^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:1	30	3
	CHCl ₃	0,4	1:1	30	3
	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:1	40	3
2.15	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:1	70	3
3.10	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:2	40	3.86 (70) ²
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1:1	35	3
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1:2	40	$3.26(95)^2$
	CHCl ₃	0,4	1:1	35	3.66 (80) ¹
	CHCl ₃	0,4	1:2	35	3.26, 3.66, 3.76 ²
3.56	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:1	40	3
	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:2	40	3
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1:1	30	3
3.56	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1:2	35	3.26 , 3.66 , 3.76 ²
	CHCl ₃	0,3	1:1	25	$3.2a(85)^{1}$
3.6 a	CHCl ₃	0,3	1:3	25	$3.2a(92)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:1	40	$3.2a, 3.7a^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:2	40	$3.2a(95)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:3	35	$3.2a, 3.8a^2$
3.6 a	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,3	1:1	40	$3.2a, 3,7a^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,3	1:2	40	$3.2a(70)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,3	1:3	50	$3.8a(90)^2$

Умови хлорування сполук 3.1а, 3.5б, 3.6а,б, 3.9а,б

	CHCl ₃	0,4	1:1	35	3.106 (80) ¹
	CHCl ₃	0,4	1:2	40	3.26 (78) ¹
	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:1	30	3.106 , 3.26 ²
3 65	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:2	40	$3.26(85)^2$
5.00	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:3	30	$3.26(80)^2$
	ЛМ Φ A-CH ₂ CO ₂ H(1·5)	0,4	1:1	30	3.26, 3.76,
		0.1	1.2	•	3.66 ²
	ДМФА-СН ₃ CO ₂ H(1:5)	0,4	1:2	30	3.86, 3.106 ²
3.66	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1:3	40	$3.86(95)^2$
	CHCl ₃	0,3	1:1	25	$3.2a(95)^{1}$
	CHCl ₃	0,5	1:2	50	$3.2a(95)^{1}$
	CHCl ₃	0,3	1:3	25	$3.2a(97)^{1}$
3.9 a	CHCl ₃	0,3	1:4	25	$3.2a(94)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:1	30	$3.2a(68)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:1	70	$3.2a(98)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:3	30	$3.2a, 3.8a^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	70	3.2a , 3.8a ²
	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:4	30	$3.8a(78)^2$
3.9 a	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,3	1:1	25	$3.2a, 3.8a^2$
	ДМФ-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,3	1:3	30	$3.8a(92)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:3	70	$3.8a(95)^2$
	CHCl ₃	0,4	1:1	25	3.26, 3.106 ¹
	CHCl ₃	0,4	1:2	30	3.26, 3.106 ¹
3.96	CHCl ₃	0,4	1:3	30	3.26, 3.86 ¹
	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:1	25	3.26, 3.106 ²
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	30	$3.106(65)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:2	30	$3.86(68)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:3	30	3.86 (75) ²
3.96	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	60	3.86 (92) ²
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1:2	30	3.86, 3.106²
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,4	1:3	30	3.86 (90) ²

Примітки: ¹ розчинник випарювали, осад відфільтровували і промивали етановою кислотою; ² розчин осаджували водою; ³ після осаджування водою утворювалось масло, що не кристалізується.

Таблиця Д.2

Умови хлорування сполук **3.11а–в, 3.12а–в, 3.15а, 3.17а,б, 3.19а,б, 3.25а,б, 3.27а,б**

Спо- луки	Розчинник	Концентра- ція вихідної речовини, моль/л	Співвідно- шення: вихідна речовина- хлор	Темпе- ратура реакції, °С	Продукти реакції (вихід, %)
	CHCl ₃	0,6	1:2	25	$3.13a(70)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	20	$3.13a(68)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:2	25	$3.13a(65)^1$
3 110	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	50	$3.13a(71)^1$
J.11 a	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:1	25	$3.13a(65)^1$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:2	30	$3.13a(84)^{1}$
	ДМФА	0,5	1:1	35	2
	ДМФА	0,5	1:3	40	2
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:2	20	3.116 (95) ¹
3.116	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:3	50	$3.136(68)^3$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,6	1:2	80	3.136 (84) ³
	CHCl ₃	0,3	1:3	20	3.11в (95) ¹
3.11в	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:2	50	3.13B (67) ³
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,6	1:2	20	3.11в(95)1
	CHCl ₃	1,4	1:2	30	3.15a,3.17a,3.19 a ⁴
	CH ₃ CO ₂ H	1,1	1:1	40	$3.15a(68)^4$
3.12a	CH ₃ CO ₂ H	1,5	1:1	45	$3.15a(66)^4$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	25	$3.19a(65)^4$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:2	25	3.19a, 3.22a ⁴
	CH ₃ CO ₂ H	0,8	1:3	50	$3.22a(77)^1$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,6	1:1	30	$3.19a(69)^3$
3 120	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,6	1:3	30	$3.22a(78)^4$
J.12a	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:6	40	2
	ДМФА	0,6	1:1,5	30	$3.15a(62)^3$
	ДМФА	0,6	1:3	50	3.19a (71) ³
	CHCl ₃	1,2	1:3	40	3.156, 3.196 ⁴
	CH ₃ CO ₂ H	1,3	1:1	35	3.196 (75) ⁴
2 125	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,7	1:1	35	3.196(74) ³
3.120	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:1,5	35	3.196 (82) ³
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:3	50	3.226 (78) ¹
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:4	70	3.226¹ , 3.246⁴

568

	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	30	3.15в,3.17в,3.19в ¹
3.12в	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:1	35	3.19B (68) ³
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	1,0	1:1	35	3.19B (79) ³
3 150	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:3	25	$3.22a(74)^3$
3.1 5a	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,3	1:1	25	$3.27a(68)^3$
3 170	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:1	25	$3.19a(68)^1$
J.1 /a	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,3	1:1	25	$3.19a(65)^1$
3.176	CHCl ₃	0,3	1:2	25	3.226 (76) ¹
3 100	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:3	25	$3.22a(84)^{1}$
J.17 a	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,3	1:1	25	$3.27a(80)^3$
3.196	CHCl ₃	0,2	1:2	25	$3.226, 3.276^1$
	CHCl ₃	0,3	1:2	25	$3.25a(90)^1$
3.25a	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:3	80	$3.27a(83)^3$
	ДМФА-СH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,3	1:4	50	$3.27a(78)^3$
3.256	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:4	25	3.276 (78) ³
3.27 a	CH ₃ CO ₂ H	0,1	1:4	30	$3.22a(84)^3$
3.276	CH ₃ CO ₂ H	0,1	1:4	40	3.226 (78) ³

Примітки: ¹ осад випадає протягом доби; ² після додавання води утворюється масло, що не кристалізується; ³ осаджується водою; ⁴ осад випадає одразу після закінчення хлорування.

570

Умови оромування сполук 5.11а–6, 5.12а–6, 5.20а,0, 5.21а, 0	Умови	бромування	сполук 3.11а-	з, 3.12а—в,	3.20а.б.	3.21а.б
--	-------	------------	---------------	-------------	----------	---------

Спо- луки	Розчинник	Концентра- ція вихідної речовини, моль/л	Співвідно- шення: вихідна речовина– бром	Темпе- ратура реакції, °С	Продукти реакції (вихід, %)
	CHCl ₃	0,5	1:1	20	$3.20a(70)^1$
	CHCl ₃	0,5	1:5	20	$3.20a(81)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	20	3.20a $(74)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:5	20	$3.14a(60)^2$
2 110	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:8	20	3.21a, 3.23a ³
5.11a	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:1	50	$3.14a(65)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:5	50	$3.14a(75)^2$
	ДМФА-СH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,2	1:5	60	$3.14a, 3.21a^1$
	ДМФА	0,5	1:1	20	$3.11a(90)^3$
	ДМФА	0,5	1:5	20	$3.14a(58)^3$
	CHCl ₃	0,2	1:5	20	$3.206(85)^2$
3.116	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:8	40	$3.216, 3.236^3$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,2	1:5	30	3.116 , 3.146 ³
	CHCl ₃	0,2	1:5	20	3.20 $\mathbf{B}(78)^2$
3.11в	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:5	20	3.21B, 3.23 B ³
	ДМФА-СH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:5	50	3.14 в(87) ³
	CHCl ₃	0,5	1:1	30	$3.18a(77)^1$
3.12a	CHCl ₃	0,2	1:3	30	$3.20a(88)^{1}$
	CHCl ₃	0,5	1:5	20	$3.20a(94)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	25	3.16a,3.18a,3.20a ³
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:5	30	$3.20a(75)^2$
3 129	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:8	30	$3.20a(94)^3$
J.12a	ДМФА	0,5	1:1	20	$3.20a(56)^3$
	ДМФА	0,6	1:3	40	3.20a, 3.21a ³
	ДМФА	0,5	1:5	30	3.21a, 3.23a ³
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:6	60	$3.206(65)^2$
3.126	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:5	35	3.216 (94) ³
	ДМФА	0,5	1:5	35	3.216, 3.2363
	CHCl ₃	0,3	1:5	25	3.20B (80) ¹
3.12в	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:5	80	3.20B (95) ²
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1:5	35	$3.20 \text{ B}(60)^2$
	ДМФА	0,4	1:5	20	3.21в, 3.23в ³
	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:5	80	$3.23a(80)^2$
3.20 a	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,3	1:8	30	$3.21a(80)^{3}$
	ДМФА	0,3	1:8	30	3.21a (80) ³
3.206	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:5	70	$3.236(78)^2$

3.21a	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:8	80	$3.23a(95)^2$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:4	80	$3.21a(90)^2$
3.216	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:6	40	$3.236(58)^2$

Примітки: ¹ осад випадає відразу після закінчення бромування; ² осад випадає протягом доби; ³ осаджується водою; ⁴ після додавання води утворюється масло, що не кристалізується.

•

572

Спо- луки	Розчинник	Концентра- ція вихідної речовини, моль/л	Співвідно- шення: вихідна речовина– хлор	Темпе- ратура реакції, ⁰С	Продукти реакції (вихід, %)
	CHCl ₃	0,6	1:1	30	$3.30a(56)^1$
	CHCl ₃	0,6	1:2	30	$3.32a, 3.34a^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	25	$3.30a(50)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	70	$3.32a(65)^2$
2 20-	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:2	25	$3.30a(65)^2$
3. 29a	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:3,5	40	$3.32a, 3.33a^2$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:1	35	$3.30a, 3.31a^3$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,6	1:1,5	35	$3.31a(79)^2$
	$ДМФА-CH_3CO_2H(1:5)$	0,6	1:2	35	$3.31a(96)^2$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:4	40	$3.32a(65)^2$
	CHCl ₃	0,6	1:1	20	$3.346(65)^3$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:2,5	25	3.346 (70) ³
3.296	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:1	30	$3.306(82)^3$
	ДМФА–CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:2	30	$3.316(75)^2$
	$ДМФА-CH_3CO_2H(1:5)$	0,6	1:4	30	$3.326(68)^2$
3.30a	ДМФА–СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1:1	25	$3.30a(95)^2$
	$ДМФА-CH_3CO_2H(1:5)$	0,4	1:1,5	30	$3.32a(83)^2$
3.30 a	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:4	35	$3.32a(85)^1$
3.306	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:4	40	$3.326(65)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:2	20	$3.32a(75)^{2,5}$
3.31 a	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:2	20	$3.32a(90)^{2,5}$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:2	30	$3.31a, 3.32a^2$
3.316	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,3	1:3	30	$3.31a, 3.32a^2$
3.33a	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:2	25	$3.37a, 3.38a^3$
3.336	CHCl ₃	0,6	1:2	30	$3.376, 3.386^3$
	CHCl ₃	0,5	1:1	30	$3.33a(80)^2$
	CHCl ₃	0,5	1:2	30	$3.33a(90)^2$
	CHCl ₃	0,5	1:3	20	$3.33a(68)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	40	$3.35a(95)^2$
3.35a	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	50	$3.36a(90)^3$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:1	40	$3.33a(68)^2$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:2	40	$3.33a(75)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:3	25	3.33a, 3.37a, 3.38a ³

Умови хлорування	сполук 3 29а.б	-3 310.6.3	За.б. З З5а	.б. 3 44а-е
з мови ллорувиння	Chonyk J.274,0	J.J14,0, J.	, <i>5u,0, 5.55u</i>	,0, 5.774 0

	CHCl ₃	0,3	1:1	25	$3.336(80)^2$
2 255	CHCl ₃	0,3	1:3	25	$3.336(92)^2$
5.550	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:1	25	$3.336(65)^3$
	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:4	25	$3.336(72)^2$
2 255	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,3	1:1	25	$3.336(85)^2$
3.350	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,3	1:4	25	$3.336(68)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	40	$3.30a(63)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	80	$3.30a(63)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:2	40	3.30 a, 3.31 a ¹
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:3	40	$3.31a, 3.32a^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:5	20	$3.32a(68)^1$
	ДМФА-СH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:1	40	$3.30a(62)^{1}$
2.44	ДМФА-СH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:1	80	$3.30a(65)^{1}$
3. 44a	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,6	1:1,5	40	$3.30a(72)^1$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,6	1:2	40	$3.32a(72)^1$
	ДМФА-СH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:2	80	$3.31a, 3.32a^2$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:6	20	$3.32a(72)^1$
	ДМФА	0,6	1:1	80	$3.30a(56)^3$
	ДМФА	0,6	1:2	35	$3.30a(79)^3$
	ДМФА	0,6	1:3	65	$3.30a(95)^3$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	25	$3.446(90)^2$
3.446	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1,5	40	$3.306(68)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:2,5	35	$3.326(80)^1$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:1	35	3.306 (59) ³
3.44б	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:2	35	$3.306(75)^3$
	ДМФА-СН ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:3	45	3.326¹ , 3.316³
3.446	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:4	45	$3.32a(86)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	30	$3.44B(95)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1,5	40	$3.30 \mathrm{B}(75)^2$
3.44в	ДМФА-СH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:1	30	$3.44B(90)^3$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:2	30	3.30в , 3.31в ³
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:5	45	3.32B (89) ³

Примітки: ¹ осад випадає відразу після закінчення хлорування; ² осад випадає протягом доби; ³ після додавання води утворюється масло, що не кристалізується.

Таблиця Д.5

Спо- луки	Розчинник	Концентра- ція вихідної речовини, моль/л	Співвідно- шення: вихідна речовина– бром	Темпе- ратура реакції, °С	Продукти реакції (вихід, %)
	CHCl ₃	0,6	1:1	30	$3.39a(90)^1$
3.29a	CHCl ₃	0,6	1:5	30	$3.39a(95)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	25	$3.39a(95)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:2	25	$3.39a(95)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:4	25	$3.39a, 3.41a^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:5	40	$3.39a(80)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,7	1:1	50	3.406, 3.416 ²
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:2	20	3.406 (90) ²
3.296	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:5	25	3.406, 3.416 ²
	ДМФА	0,6	1:2	20	$3.406(75)^2$
	ДМФА	0,6	1:5	20	3.406 (85) ²
	CHCl ₃	0,6	1:1	55	3.39в (90) ¹
	CHCl ₃	0,6	1:5	25	3.39в (97) ¹
3.29в	CHCl ₃	0,6	1:5	55	3.39в (90) ¹
	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:1	80	3.42 в(68) ²
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:5	80	3.40B, 3.41 B ²
2 20	CHCl ₃	0,6	1:3	20	$3.39a(95)^1$
5. 59a	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:3	20	3.39 a ¹
3 300	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:3	80	$3.40a, 3.41a^1$
5. 59a	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:5	80	$3.41a(80)^2$
3 305	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:3	50	$3.406(80)^2$
3.390	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:5	80	3.416 (85) ²
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	20	$3.40a(90)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	80	3.40a, 3.41a ¹
3 400	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:6	20	$3.40a(90)^1$
3.40 a	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:6	80	$3.41a(80)^1$
	ДМФА	0,6	1:3	20	$3.40a(90)^1$
	ДМФА	0,6	1:3	80	$3.40a(90)^1$

Умови бромування сполук 3.29а-в, 3.39а,б, 3.40а,б, 3.44а-в

3 405	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:3	20	3.406 (90) ¹
3.400	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:3	60	3.416 (85) ¹
	CHCl ₃	0,6	1:0,5	30	$3.39a(80)^4$
	CHCl ₃	0,6	1:1	30	$3.39a(85)^4$
	CHCl ₃	0,6	1:2	30	$3.39a(85)^4$
	CHCl ₃	0,6	1:3	30	$3.39a(87)^3$
	CHCl ₃	0,6	1:4	30	$3.39a(90)^3$
	CHCl ₃	0,6	1:10	30	$3.39a(95)^3$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	20	$3.39a(65)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:3	20	$3.39a(85)^1$
2.44	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:5	40	$3.39a(95)^1$
3.44a	ДМФА	0,6	1:1	25	$3.45a(60)^2$
3.44 a	ДМФА	0,6	1:1	80	$3.45a(65)^2$
	ДМФА	0,6	1:2	30	$3.45a(80)^2$
	ДМФА	0,6	1:3	40	$3.40a, 3.45a^2$
	ДМФА	0,6	1:5	40	$3.40a(95)^2$
	ДМФА	0,6	1:5	80	$3.40a(98)^2$
	ДМФА	0,6	1:9	40	$3.40a(80)^2$
	ДМФА	0,6	1:9	80	$3.40a(85)^2$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:2	25	$3.40a, 3.45a^2$
	ДМФА-СH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:5	35	$3.40a(80)^{1}$
	CHCl ₃	0,6	1:1	30	3.396 (83) ³
	CHCl ₃	0,6	1:2	50	3.396 (88) ³
	CHCl ₃	0,6	1:5	50	$3.396(90)^3$
3.446	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:5	50	$3.396(90)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:5	80	$3.406(72)^1$
	ДМФА	0,6	1:2	30	$3.406, 3.456^2$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:1	25	3.406, 3.416 ²
2 1 4 5	CHCl ₃	0,6	1:1	30	3.39 в(70) ³
J.44B	CHCl ₃	0,6	1:2	30	3.39 в(80) ³
	CHCl ₃	0,6	1:4	30	$3.39B(85)^3$
3 140	CHCl ₃	0,6	1:10	30	$3.39B(90)^3$
J.44B	ДМФА	0,6	1:1	30	3.40B, 3.45 B ²
	ДМФА-СH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:3	25	3.40B, 3.41 B ²

Примітки: ¹ осад випадає протягом доби; ² осаджується водою; ³ осад випадає відразу після закінчення бромування.

576

Умови хлорування сполук **3.46а–в – 3.48а–в, 3.57а–в – 3.59а–в, 3.60а–в, 3.62а–в, 3.64а,б, 3.66а–в, 3.38а–в, 3.70а,б**

Спо- луки	Розчинник	Концентра- ція вихідної речовини, моль/л	Співвідно- шення: вихідна речовина- хлор	Темпе- ратура реакції, ⁰С	Продукти реакції (вихід, %)
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:2	20	3.46a (90) ¹
3.46 a	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:2	80	$3.49a(60)^2$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:1,5	30	$3.49a(60)^2$
3.46б	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:2	30	3.496 (65) ¹
3.46р	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:2	70	3.46в (90) ¹
J. T UD	CH ₃ CO ₂ H	0,25	1:2	80	3.49в (60) ¹
	CHCl ₃	0,5	1:1	25	3.51a, 3.52a ¹
	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:2	20	$3.51a(92)^2$
2 470	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:2	40	$3.51a(75)^2$
3. 4/a	CH ₃ CO ₂ H	0,7	1:2	60	$3.52a(78)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ Н (1:5)	0,2	1:6	25	$3.51a(83)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ Н (1:5)	0,5	1:2	30	3.51a, 3.52a ²
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:2	20	3.476 (90) ¹
3.476	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:4	80	$3.526(69)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:3	50	$3.526(74)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ Н (1:5)	0,5	1:3	40	$3.526(90)^2$
3.47в	CHCl ₃	0,5	1:2	40	3.52B (68) ¹
2 17-	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:3	60	$3.52B(66)^2$
Э. 47В	ДМФА-СН ₃ СО ₂ Н (1:5)	0,4	1:4	30	3.51в, 3.52в ¹
	CHCl ₃	0,6	1:1	60	$3.54a(65)^{1}$
	CHCl3	0,6	1:2	20	$3.54a(74)^{1}$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	60	$3.54a(60)^1$
3.48a	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:3	20	$3.54a(75)^{1}$
	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:5	30	$3.54a(90)^2$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:1	60	$3.54a(70)^1$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:3	30	$3.54a(90)^2$
	CHCl ₃	0,6	1:2	20	3.546 (80) ¹
-	CHCl ₃	0,6	1:2	40	$3.546(90)^1$
3.486	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:3	30	3.486 (95) ¹
	ДМФА-СН ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:2	60	3.546 (75) ²
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1:5	30	3.546 (95) ²
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	20	$3.60a(65)^3$
---------------	--	-----	-------	----	--
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:2	40	$3.72a(73)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:3	30	$3.72a(58)^1$
3.57 a	ДМФА-СH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:1	30	3.60a (65) ¹
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:2	30	3.60a, 3.66a ¹
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:3	40	$3.72a(65)^3$
	ДМФА	0,6	1:1	30	$3.60a(65)^2$
3.57 a	ДМФА	0,6	1:3	40	$3.72a(70)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	30	3.606 (71) ¹
3.576	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:2	40	3.606, 3.6661
0.010	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:3	30	3.726 (74) ¹
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,6	1:5	40	3.726 (70) ³
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	25	3.60 B(73) ¹
3.57в	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:2	40	3.60B , 3.66B ¹
2.50	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	30	$3.72B(76)^2$
3.58 a	CHCl ₃	0,5	1:1	20	$3.62a(68)^{-1}$
	CH_3CO_2H	0,5	1:1	20	3.08a, 3./4a
		0,3	1.5	30	3.74a(78)
	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}$	0,5	1.1	30	5.58a, 5.02a
3.58a	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:3	30	3.74a(63)
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:3	50	3.74a (90) ²
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:6	40	$3.74a(78)^2$
	ДМФА	0,5	1:1	20	$3.68a(67)^2$
	ДМФА	0,5	1:4	40	$3.74a(63)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	25	$3.746(69)^2$
2 595	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	35	$3.746(74)^2$
3.580	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:1	25	3.586, 3.626 ²
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,3	1:3	40	3.746 (73) ²
3.586	ДМФА	0,5	1:1	30	$3.68a(68)^2$
	CHCl ₃	0,4	1:3	25	3.68в, 3.74в ¹
3.58в	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	30	3.62B (68) ¹
	ДМФА	0,5	1:1	40	$3.62B(70)^2$
	CHCl ₃	0,5	1:3	30	3.54a, 3.70a, 3.76a ²
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	25	$3.64a(80)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:2,5	40	3.54a, 3.76a ²
3.59a	ЛМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0.5	1:1	25	3.48a, 3.54a ²
	$\frac{1}{1000} \frac{1}{1000} \frac{1}{1000$	0.5	1:2	35	$370a \ 376a^2$
		0,5	1.2	40	$3.76a, 3.76a^2$
	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}$	0,5	1.3	40	3.54a, 5.70a
2		0,5	1.1	40	3.040(90)
3.596		0,5	1:5	40	3./00(93)
	$ДМФА-CH_3CO_2H(1:5)$	0,5	1:2	40	3.48ō (90) ²

	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:2	25	$3.72a(83)^1$
3.60 a	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:4	30	$3.72a(83)^1$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:1	25	$3.66a, 3.72a^2$
2 (05	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:3	25	3.726 (83) ⁴
3.000	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,3	1:1	25	3.665 , 3.726 ¹
2 (0-	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:5	25	3.72 в(75) ¹
3.00B	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,3	1:1	25	3.66в , 3.72 в ¹
2 (2)	CHCl3	0,3	1:2	25	3.68a, 3.74a ¹
3.02a	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:4	25	$3.74a(69)^1$
2 625	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:4	60	3.746 (78) ²
3.020	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,3	1:1	25	3.686 (75) ¹
2 (2-	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:5	70	$3.74B(83)^2$
3.02B	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,3	1:1	30	3.68B (78) ²
	CHCl ₃	0,3	1:3	25	3.76a (90) ¹
3.64a	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:3	25	$3.76a(80)^2$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,4	1:1	25	3.70a, 3.76a ²
2 (15	ДМФА	0,3	1:10	40	3.766 (95) ²
3.040	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,3	1:5	25	3.766 (95) ¹
	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:4	60	$3.72a(83)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,13	1:6	60	$3.72a(90)^1$
3.66 a	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:3	20	3.72a (85) ^{1,4}
	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:3	20	3.72a (90) ^{1,5}
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,13	1:8	50	$3.72a(83)^1$
3.665	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:5	25	3.726 (92) ¹
266	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:5	60	3.66в , 3.72 в ¹
3.00B	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:2	25	3.72a (90) ^{1,5}
	CHCl ₃	0,3	1:5	30	$3.74a(72)^{1}$
3.68 a	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:5	30	$3.68a, 3.74a^2$
	ДМФА	0,3	1:10	40	$3.74a(68)^2$
3 686	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,3	1:5	20	$3.686(90)^1$
3.000	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,3	1:3	40	3.746 (69) ¹
3.68в	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:5	40	3.68B, 3.74 B ²
3 70.0	CHCl ₃	0,3	1:3	25	3.70a (90) ¹
5. /0a	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:8	25	3.70a , 3.76a ²
3.706	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,3	1:3	25	3.706 , 3.766 ²

Примітки: ¹ осад випадає протягом доби; ² осаджується водою; ³ осад випадає відразу після закінчення хлорування; ⁴ хлорування виконувалось в присутності AlCl₃; ⁵ хлорування виконувалось в присутності HCl.

Умови бромування сполук **3.46а–в – 3.48а–в, 3.57а–в – 3.59а–в, 3.61а–в, 3.63а–в, 3.65а.б. 3.67а–в, 3.69а–в, 3.71а.б**

	5:05	u,0, 5.07 u 0, 5.0	<i>fu 0, 5.7 10,0</i>	1	
Спо- луки	Розчинник	Концентрація вихідної речовини, моль/л	Співвідно- шення: вихідна речовина– бром	Темпе- ратура реакції, °С	Продукти реакції (вихід, %)
	CHCl ₃	0,4	1:1,5	25	$3.73a(67)^1$
	CHCl ₃	0,4	1:4	20	$3.73a(70)^1$
	CHCl ₃	0,4	1:6	20	$3.73a(77)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:1,5	20	$3.46a(95)^1$
2.46	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:1,5	60	$3.73a(75)^1$
3.46a	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:6	20	3.46a (90) ¹
	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:6	60	$3.73a(86)^1$
	ДМФА-СН ₃ CO ₂ H(1:5)	0,4	1:1	60	$3.50a(65)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1:3	60	$3.50a(70)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1:6	60	$3.50a(75)^2$
	CHCl ₃	0,4	1:6	20	3.736 (69) ¹
3.466	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:6	60	3.736 (72) ¹
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1:6	60	$3.506(70)^2$
	CHCl ₃	0,4	1:6	20	3.73B (64) ¹
3.46в	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:6	60	3.73 в(67) ¹
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1:6	60	3.50 в(65) ²
	CHCl ₃	0,4	1:1	30	$3.63a(68)^1$
3.47a	CHCl ₃	0,5	1:6	80	$3.63a(65)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:1	20	$3.53a, 3.69a^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:6	20	$3.47a(90)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:6	20	$3.53a(80)^2$
2 175	ДМФА-СН ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:6	40	$3.53a(90)^2$
3.470	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:6	80	$3.696(90)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:6	30	$3.536(70)^2$
	CHCl ₃	0,3	1:6	30	$3.63B(70)^2$
3.47в	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:6	80	$3.53B(80)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1:6	40	$3.53B(85)^2$
	CHCl ₃	0,5	1:5	25	$3.77a(90)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1,5	40	$3.55a, 3.56a^2$
2.40	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:5	25	3.55a, 3.56a ²
3.48 a	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:1,5	40	$3.48a, 3.55a^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:6	35	$3.55a(90)^2$
	ДМФА	0,5	1:5	30	$3.55a(70)^2$
2.40.5	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:2	40	3.556, 3.566 ²
5.480	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:6	40	3.556, 3.56 6 ²
	ДМФА	0,5	1:6	40	3.556, 3.566 ²

	CHCl ₃	0,4	1:1	25	$3.61a(94)^3$
	CHCl ₃	0,2	1:3	25	$3.61a(94)^3$
	CHCl ₃	0,4	1:5	25	$3.61a(94)^3$
	CHCl ₃	0,4	1:6	50	$3.61a(78)^3$
	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:1	25	$3.61a(98)^1$
3.57a	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:5	30	$3.61a(70)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:6	60	$3.73a(57)^1$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1:1	25	$3.65a(94)^3$
	ДМФА-СН ₃ CO ₂ H(1:5)	0,4	1:5	30	$3.73a(86)^2$
	ДМФА	0,4	1:1	25	$3.67a(63)^2$
	ДМФА	0,4	1:5	30	$3.73a(60)^2$
	CHCl ₃	0,4	1:5	25	3.616 (80) ³
2 576	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:5	60	3.736 (65) ¹
3.570	ДМФА	0,4	1:2	20	$3.676(90)^2$
	ДМФА	0,4	1:5	30	$3.736(65)^2$
	CHCl ₃	0,4	1:5	25	3.61в (78) ³
2 57-	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:7	80	$3.73B(57)^2$
3.5/B	ДМФА	0,4	1:2	20	$3.67B(97)^2$
	ДМФА	0,4	1:6	25	3.67B, 3.73 B ²
3.58a	CHCl ₃	0,5	1:1	20	$3.63a(85)^1$
	CHCl ₃	0,5	1:5	20	$3.63a(80)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	20	$3.63a(85)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:5	20	$3.69a(75)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:5	80	$3.69a(85)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:1	20	$3.63a, 3.69a^2$
2 595	ДМФА-СН ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:5	30	3.69a (70) ¹
3.500	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:5	50	$3.75a(82)^2$
	ДМФА	0,5	1:1	20	$3.69a(80)^2$
	ДМФА	0,5	1:2	25	$3.69a(75)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:5	30	$3.536(95)^2$
	ДМФА	0,5	1:3	25	$3.696(80)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	30	3.69B (70) ²
3.58в	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:5	80	$3.53B(75)^2$
	ДМФА	0,5	1:5	35	$3.75B(80)^2$
	CHCl ₃	0,5	1:1	25	$3.65a(90)^3$
	CHCl ₃	0,5	1:3	25	$3.65a(92)^3$
	CHCl ₃	0,5	1:5	25	$3.65a(90)^3$
2 50-	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	40	$3.65a(93)^3$
3. 59a	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3,5	25	$3.65a(95)^3$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:6	30	$3.65a(83)^3$
	ДМФА	0,5	1:1	25	$3.48a(95)^2$
	ДМФА	0,5	1:3,5	35	$3.55a(88)^2$
	ДМФА	0,5	1:6	35	$3.55a(80)^2$

	CHCl ₃	0,5	1:3	25	3.656 (85) ³
2 505	CHCl ₃	0,5	1:6	30	3.776 (95) ¹
3.590	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:5	40	3.776 (98) ²
	ДМФА	0,5	1:5	40	$3.556, 3.566^2$
3.59в	CHCl ₃	0,5	1:3	25	3.65B (80) ³
	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:7	20	$3.61a(90)^3$
2610	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:7	80	$3.73a(70)^1$
3.01 a	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,2	1:2	20	$3.67a(82)^2$
	ДМФА	0,3	1:7	35	$3.73a(76)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:7	80	3.736 (74) ¹
3.616	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,3	1:1	20	$3.676(77)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,3	1:5	30	$3.736(69)^2$
2 (1-	CHCl3	0,1	1:6	60	3.73 в(71) ¹
3.01B	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,3	1:1	20	$3.67B(69)^2$
3.63 a	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,2	1:5	30	$3.69a(80)^2$
	ДМФА	0,2	1:5	25	$3.69a(85)^2$
3.636	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,2	1:5	25	$3.696(75)^2$
3.63в	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,3	1:6	30	$3.75B(82)^2$
2 (7)	CHCl ₃	0,2	1:6	20	$3.73a(93)^1$
J.07 a	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:7	50	$3.73a(97)^1$
3.676	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:7	60	3.736 (78) ¹
3.67в	ДМФА	0,2	1:6	40	$3.73B(74)^2$
3.69a	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,2	1:5	30	$3.69a, 3.75a^2$
3.696	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:5	40	3.696, 3.756 ²
3.60p	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:5	25	$3.75B(86)^2$
3.09B	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,2	1:5	25	3.69B, 3.75 B ²
	CHCl ₃	0,2	1:5	25	$3.77a(88)^1$
2710	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:5	25	$3.77a(85)^2$
3./1 a	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,2	1:5	25	$3.71a, 3.77a^2$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,3	1:10	25	$3.77a(95)^2$

Примітки: ¹ осад випадає протягом доби; ² осаджується водою; ³ осад випадає відразу після закінчення бромування.

Таблиця Д.8

Умови хлорування сполук 3.78а,б, 3.79а,б, 3.89а,б, 3.91а, 3.94а,б

				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	-) -
		Концентра-	Співвідно-	Темпе-	Пролукти
Спо-	Розчинник	ція вихідної	шення: вихідна	ратура	пеакції
луки	1 05 1/11/1/18	речовини,	речовина-	реакції,	(вихіл %)
		моль/л	хлор	°C	(вихід, 70)
	CHCl ₃	0,5	1:2	20	$3.80a(75)^{1}$
	CHCl ₃	0,5	1:3	30	$3.80a(83)^{1}$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:2	20	$3.80a(87)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	25	$3.80a(80)^2$
3.78 a	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:4	20	$3.80a(90)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:1	20	$3.78a(95)^2$
		0.5	1.3	20	3.91a ,
	$\mathcal{M}\Psi A - CH_3 CO_2 H(1.5)$	0,5	1.5	50	3.93a ¹
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:3	40	$3.80a(70)^3$
3.786	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:2	30	3.80б (77) ³
	CHCl ₃	0,5	1:1	20	$3.85a(78)^3$
	CUCI	0.5	1.2	25	3.85a,
	CHCl3	0,5	1.5	55	$3.87a^{3}$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	20	$3.79a(95)^3$
2 70	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:2	20	$3.85a(70)^3$
3.79a	ДМФА-СH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:1	30	$3.85a(80)^3$
	ДМФА-СH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:2	20	$3.85a(83)^3$
		0.5	1.2	20	3.83 a,
	$\mathcal{M}\Psi A - CH_3 CO_2 H(1:5)$	0,5	1:5	50	$3.85a^{3}$
	ДМФА-СH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:4	20	$3.87a(90)^3$
	CHCl ₃	0,5	1:1	20	3.796 (95) ³
3.796	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:2	20	3.876 (90) ³
		0.5	1:2	40	3.836,
	$\mathcal{M}\Psi A - CH_3 CO_2 H(1.5)$	0,5		40	3.856 ²
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	30	$3.90a(89)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:2	35	$3.91a(92)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	40	$3.91a(98)^3$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:1	30	$3.90a(78)^1$
		0.5	1:1	50	3.91a ,
3.89 a	$\mathcal{M}\Psi A - CH_3 CO_2 H(1:5)$	0,5		50	3.93 a ¹
		0.5	1:2	70	3.91a,
	$\mathcal{M}\Psi A - CH_3 CO_2 H(1:5)$	0,5		70	3.93 a ¹
		0.5	1:3	60	3.91a,
	$\mathcal{A}^{M}\Psi A - \mathcal{C}\Pi_{3} \mathcal{C} \mathcal{O}_{2} \mathcal{H}(1:5)$	0,3		00	3.93 a ¹
	ДМФА	0,5	1:1	30	$3.90a(84)^2$

	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	30	3.916, 3.936 ¹
3.896	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:3	50	3.916, 3.936 ¹
	ДМФА	0,5	1:10	25	3.936 (86) ¹
3.91a	ДМФА-СН ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:2	30	3.916, 3.936 ¹
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	35	$3.87a(85)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	35	$3.87a(93)^1$
	ДМФА-СH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:1	35	$3.95a(65)^3$
3.94 a	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:2	35	3.85a, 3.95a ²
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:3	60	$3.87a(88)^{1}$
	ДМФА	0,5	1:2	45	$3.85a(82)^2$
	ДМФА	0,5	1:5	70	$3.85a(74)^2$
3.94б	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	35	$3.876(76)^3$

Примітки: ¹ осад випадає відразу після закінчення хлорування; ² осаджується водою; ³ осад випадає протягом доби.

Таблиця Д.9

Умови бромування сполук **3.78а,б, 3.79а,б, 3.82а, 3.86а,**

3,89а,б, 3,94а,б, 3,96а

Спо- луки	Розчинник	Концентра- ція вихідної речовини, моль/л	Співвідно- шення: вихідна речовина– бром	Темпе- ратура реакції, ℃	Продукти реакції (вихід, %)
	CHCl ₃	0,5	1:1	20	$3.82a(96)^1$
	CHCl ₃	0,5	1:1	40	$3.82a(98)^1$
	CHCl ₃	0,5	1:5	40	$3.82a(98)^1$
3.78 a	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:2	20	$3.82a(95)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:5	30	$3.82a(94)^1$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:1	30	$3.82a(86)^2$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:5	60	$3.81a(86)^1$
	CHCl ₃	0,5	1:1	20	3.86a , 3.88 a ¹
	CHCl ₃	0,5	1:5	20	3.84a , 3.88a ²
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	20	$3.84a(92)^1$
3.79 a	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	20	3.86a , 3.88 a ¹
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:5	20	$3.84a(88)^{1}$
	ДМФА-СH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:1	30	$3.86a(89)^1$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:5	20	$3.84a(98)^4$
3.796	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	30	3.865 (74) ⁴
3.82 a	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	40	$3.82a(95)^1$
3.8 6a	CH ₃ CO ₂ H	0,3	1:3	40	$3.88a(92)^2$
	CHCl ₃	0,5	1:1	25	$3.82a(79)^{1}$
	CHCl ₃	0,5	1:5	25	$3.82a(98)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	25	$3.82a(92)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	25	$3.82a(96)^1$
3.89 a	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:5	30	$3.82a(98)^1$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:1	25	$3.82a(92)^1$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:5	35	$3.82a(98)^1$
	ДМФА	0,5	1:1	25	$3.82a(83)^4$
	ДМФА	0,5	1:5	60	$3.92a(86)^4$
3 805	CHCl ₃	0,5	1:3	25	3.826 (79) ¹
3.070	ДМФА	0,5	1:5	50	3.926 (68) ⁴

	CHCl ₃	0,5	1:1	25	$3.96a(88)^2$
	CHCl ₃	0,5	1:5	25	$3.96a(92)^2$
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	25	$3.96a(89)^2$
3.94a	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:5	25	$3.86a, 3.88a^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:1	25	$3.96a(76)^1$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,5	1:5	30	3.86a , 3.88a ¹
	CHCl ₃	0,5	1:2	25	3.966 (82) ¹
	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	25	3.866 (89) ²
3.946	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:5	25	3.886 (77) ¹
3.96a	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:5	30	$3.88a(91)^2$

Примітки: ¹ осад випадає протягом доби; ² осад випадає відразу після закінчення бромування; ³ після додавання води утворюється масло, що не кристалізується; ⁴ осаджується водою.

Таблиця Д.10

Умови хлорування сполук 3.97а,6, 3.101а,6, 3.102а, 3.104а

Спо- луки	Розчинник	Концентрація вихідної речовини, моль/л	Співвідно- шення: вихідна речовина– хлор	Темпе- ратура реакції, ⁰С	Продукти реакції (вихід, %)
	CHCl ₃	0,5	1:2	20	$3.98a(79)^1$
	CHCl ₃	0,6	1:3	20	$3.98a(79)^1$
2 070	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:1	40	$3.97a(90)^1$
J. 97a	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	30	$3.98a(65)^1$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:1	50	$3.98a(80)^2$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,5	1:4	20	$3.98a(85)^2$
3 075	CHCl ₃	0,5	1:3	20	3.986 (82) ¹
3.970	CH ₃ CO ₂ H	0,5	1:3	25	$3.986(79)^2$
	CHCl ₃	0,5	1:1	30	$3.102a(65)^1$
	CHCl ₃	0,5	1:2	30	$3.103a(70)^1$
	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	20	3.98a, 3.103a²
2 101-	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:2	30	$3.103a(71)^2$
3.101a	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:3	30	$3.103a(80)^2$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	1:1	30	$3.98a(70)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,6	1:2	30	$3.98a(75)^2$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,6	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	50	$3.103a(82)^2$
	CHCl3	0,6	1:2	30	3.1036 (63) ¹
3.1016	CH ₃ CO ₂ H	0,6	1:1	20	3.986 (64) ¹
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,7	1:3	40	$3.1036(73)^2$
3.102a	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:3	25	$3.103a(68)^2$
3.102a	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,4	1:1	30	$3.104a(66)^2$
	CHCl ₃	0,4	1:3	30	$3.104a(90)^1$
3.104 a	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:2	20	3.103a, 3.107²
	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:3	40	$3.103a(71)^2$

Примітки: ¹ осад випадає протягом доби; ² осаджується водою.

.

Таблиця Д.11

		•			
Спо- луки	Розчинник	Концентра- ція вихідної речовини, моль/л	Співвідно- шення: вихідна речовина– бром	Темпе- ратура реакції, °С	Продукти реакції (вихід, %)
	CHCl ₃	0,4	1:1	20	$3.100a(68)^1$
	CHCl ₃	0,4	1:3	20	$3.100a(78)^1$
2 070	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:1	30	$3.99a(68)^2$
5. 97a	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:5	25	$3.99a(70)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1:1	40	$3.99a(85)^3$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,3	1:5	25	$3.99a(74)^3$
3.976	CH ₃ CO ₂ H	0,2	1:10	25	3.996 (75) ³
	CHCl ₃	0,15	1:10	40	$3.100a(95)^1$
3.100a	CH ₃ CO ₂ H	0,15	1:2	40	$3.100a(95)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,3	1:7	30	$3.106a(68)^3$
	CHCl ₃	0,4	1:1	20	$3.100a(94)^1$
	CHCl ₃	0,4	1:5	20	$3.100a(94)^1$
2 101	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:1	20	$3.100a(86)^2$
J.101 a	CH ₃ CO ₂ H	0,4	1:5	20	$3.100a(88)^2$
	ДМФА-СН ₃ СО ₂ H(1:5)	0,4	1?1	20	$3.100a(84)^2$
	ДМФА-CH ₃ CO ₂ H(1:5)	0,4	1:5	20	$3.99a(78)^2$
3.105a	CH ₃ CO ₂ H	0,1	1:10	20	3.106a, 3.108a³

Умови бромування сполук 3.97а,б, 3.100а, 3.101а,б, 3.105а

Примітки: 1 осад випадає відразу після закінчення бромування; 2 осад випадає протягом доби; 3 осаджується водою.

588

Експериментальні дані реакції N-арилсульфоніл-п-хінонімінів і полігалоїдних напівхіноїдних структур на їх основі з арилсульфіновими кислотами **5.1***a*–*в*, **5.3***a*,*б*, **5.20***a*,*б*, **5.24***a*,*б*, **5.259**, **5.396***a*,*б*, **5.42***a*,*б*.

Вихід	цні сполуки	Молярне співвілношення:	Продуг	сти реакції
хінон- імін	Ar' в Ar'SO ₂ Na	хінонімін–арил- сульфінова кислота	Сполуки (співвідношення в суміші)	Вихід, %
5.1 a	C_6H_5	1:3	5.41a	35
5.1a	$4-CH_3C_6H_4$	1:3	5.416	48
5.16	C_6H_5	1:3	5.406 , 5.41B ^a (3:2)	39(5.40б), 24(5.41в)
5.16	$4-CH_3C_6H_4$	1:2	5.40в	63
5.1в	C_6H_5	1:2	5.41г	45
5.1в	$4-CH_3C_6H_4$	1:2	5.41д	57
5.3 a	C_6H_5	1:3	5.43a	59
5.3 a	$4-CH_3C_6H_4$	1:3	5.436	53
5.36	C_6H_5	1:4	5.43в	44
5.36	$4-CH_3C_6H_4$	1:4	5.43г	64
5.20a	C_6H_5	1:2	5.40 a	50
5.20a	$4-CH_3C_6H_4$	1:2	5.406	49
5.206	C ₆ H ₅	1:2	5.406	53
5.206	$4-CH_3C_6H_4$	1:2	5.40в	61
5.24a	C ₆ H ₅	1:5	5.43a	71
5.24a	$4-CH_3C_6H_4$	1:5	5.436	59
5.246	C ₆ H ₅	1:5	5.43в	32
5.246	$4-CH_3C_6H_4$	1:5	5.43 Γ, 5.44 ^a (1:2)	22(5.40 г), 38(5.44)
5.25	C_6H_5	1:5	5.43д	52
5.25	$4-CH_3C_6H_4$	1:5	5.43e	47
5.39a	C_6H_5	1:3	5.40 a	35
5.39a	$4-CH_3C_6H_4$	1:3	5.406	60
5.396	C ₆ H ₅	1:1	5.406	54
5.396	$4-CH_3C_6H_4$	1:1	5.40в	43
5.42a	C_6H_5	1:3	5.43a	56
5.42a	$4-CH_3C_6H_4$	1:3	5.436	78
5.426	C_6H_5	1:3	5.43в	84
5.426	$4-CH_3C_6H_4$	1:3	5.43г	53

Примітка: ^а склад суміші встановлено за спектром ЯМР ¹Н.

Спо- луки	Розчинник	Концентра- ція вихідної речовини, моль/л	Співвідно- шення: вихідна речовина– бром	Темпе- ратура реакції, ⁰С	Продукти бромування, умови виділення (вихід, %)
	CH ₃ CO ₂ H	0.4	1:2	20	6.52a (26) ^a
	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:3	20	6.53a (52) ^a
	CH ₃ CO ₂ H	0.4	1:4	20	6.53a, 4.14a ⁶
	CH ₃ CO ₂ H	0.4	1:5	20	6.54a (53) ⁶
	CH ₃ CO ₂ H	0.4	1:5	70	6.55a (78) ⁶
	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:6	20	6.55a (51) ^a
	ДМФА	0.4	1:1	20	6.53a (60) ⁶
	ДМФА	0.4	1:2	25	6.53a, .6.54a ⁶
	ДМФА	0.4	1:3	30	В
	ДМФА	0.4	1:4	30	В
6.49a	ДМФА	0.4	1:5	35	6.55a (75) ⁶
	ДМФА	0.4	1:8	25	6.55а (37) ^{б,г}
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.4	1:1	20	6.51a (51) ^a
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.4	1:2	20	6.52a (65) ^a
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.4	1:3	20	6.52a (67) ^a
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.2	1:10	25	6.57a (69) ⁶
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.4	1:4	20	6.52a (70) ^a
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.3	1:5	70	6.52a (72) ^a
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.4	1:6	20	6 .54a (41) ^a
	CHCl ₃	0.4	1:1	20	В
	CHCl ₃	0.4	1:3	20	В
	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:2	20	6.53б (87) ^б
	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:3	20	6.536 (97) ⁶
	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:5	20	6.55б (98) ^б
6 405	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:8	25	6.556 (76) ⁶
0.490	ДМФА	0.3	1:1	20	6.526 (76) ⁶
	ДМФА	0.3	1:2	20	6.53б (88) ^б
	ДМФА	0.3	1:4	25	6.53б (91) ^{б,г}
	ДМФА	0.3	1:6	25	6.55б (97) ^{б,г}

Умови бромування N-(N-арилсульфоніларилімідоїл)-1,4-амінофенолів **6.49а—в, 6.54а—в, 6.56а,б** та N-(N-арилсульфонілбензімідоїл)-1,4-бензохінонімінів **6.50а,б, 6.55а—в, 6.58а)**, продукти бромування та їх виходи

	ДМФА	0.3	1:8	30	6.55б (99) ^{б,г}
	ДМФА	0.3	1:10	30	6.55б (95) ^{б,г,д}
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.5	1:2	20	6.526 (64) ^a
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.5	1:4	20	6.526 (68) ^a
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.5	1:6	25	6.55б (98) ^{б,г}
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.5	1:10	25	6.57б (97) ^{б,г,д}
	CHCl ₃	0.5	1:2	20	В
	CHCl ₃	0.5	1:4	20	В
	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:3	20	6.53 в (93) ^б
	ДМФА	0.3	1:2	20	6.53в (93) ^б
	ДМФА	0.3	1:6	20	6.55в (91) ^б
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.4	1:2	90	6.52в (70) ^а
6.49в	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.4	1:4	20	6.52в (73) ^а
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.4	1:7	60	6.54B (80) ^a
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.3	1:10	20	6.56 в (71) ^г
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.3	1:15	20	6.56в (83) ^г
	CHCl ₃	0.3	1:3	20	В
	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:2	20	6.54a (52) ^a
	CH ₃ CO ₂ H	0.4	1:3	80	6.55a, 6.56a ⁶
	CH ₃ CO ₂ H	0.4	1:5	80	6.56a, 6.57a ⁶
	ДМФА	0.4	1:3	80	6.52a (85) ⁶
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.4	1:1	20	6.52a (94) ⁶
6.50a	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.4	1:2	20	6.56a (96) ⁶
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.4	1:5	20	6.57а (95) ^{б,г}
	CHCl ₃	0.4	1:1	20	6.54а (45) ^г
	CHCl ₃	0.4	1:3	20	6.54a (56) ^г
	CCl ₄	0.4	1:1	20	6.57а (53) ^г
	CCl ₄	0.4	1:3	20	6.57a (57) ^г
	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:2	20	6.556 (50) ⁶ ,
					6.565 (11) ^a
	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:3	20	6.546 (52) ⁶ ,
					6.566 (18) ^a
	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:3	60	6.556 (35) ⁶ ,
6.506					6.566 (35) ^a
	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:5	60	$6.566(42)^{a}$
	ДМФА	0.3	1:1	20	6.526 (79) ⁶
	ДМФА	0.3	1:4	20	6.566 $(90)^6$
	ДМФА	0.4	1:5	20	В
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.3	1:1	20	6.526 (89) ⁶

	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.4	1:2	60	6.556 (56) ^a
	ДМФА:CH ₃ CO ₂ H (1:5)	0.3	1:10	20	6.56б (86) ^б
	CHCl ₃	0.4	1:1	20	6.556 (39) ^a
	CHCl ₃	0.4	1:3	20	6.55б (45) ^а
	CCl ₄	0.3	1:3	20	6.56б (51) ^г
	CCl ₄	0.3	1:5	20	6.566 (76) ^a
	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:3	60	6.54a (85) ^a
6.54a	ДМФА	0.3	1:1	20	6.55a (90) ⁶
	ДМФА	0.3	1:5	20	6.55a (93) ⁶
	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:5	70	6.54б (91) ^а
6.546	ДМФА	0.3	1:1	30	6.55б (79) ^б
	ДМФА	0.3	1:5	30	6.55б (87) ^б
6.54в	ДМФА	0.3	1:5	30	6.55в (91) ^б
	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:3	50	6.55a (91) ^a
6.55a	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:7	60	6.55a (90) ^a
	ДМФА	0.3	1:1	45	6.55a, 6.57a
	ДМФА	0.3	1:5	45	6.57a (87) ⁶
6 556	CH ₃ CO ₂ H	0.3	1:5	60	6.556 (95) ^a
0.550	ДМФА	0.3	1:5	40	6.576 (75) ⁶
6.55в	ДМФА	0.3	1:5	35	6.57в (79) ^б
6.56a	ДМФА	0.3	1:3	30	6.57a (89) ^a
6.566	ДМФА	0.3	1:5	30	6.576 (91) ^a
6 580	CH ₃ CO ₂ H	0.4	1:1	80	6.54a (62) ^a
0.58a	CH ₃ CO ₂ H	0.4	1:1.5	60	6.54a (56) ^a

Примітки: ^а випадає в осад протягом доби; ^б осаджується водою; ^в утворюється маслоподібна маса, що не кристалізується; ^г кристалізується протягом трьох діб; ^д в виділеному продукті виявлено сліди броманілу.

592

Експериментальні дані реакції N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів **6.171а—**г з ароїлгідразинами ZC₆H₄CONHNH₂

	1	1	ö	2
	Z в арил-	Роз-	Продукти реакції	Молярне співвідношення
Сполуки	гідразині	чинник	(вихід, %)	продуктів реакції
	-			6.172: 6.173
6 171 a	C1	EtOH	6.172a (32), 6.173a (29)	1:0.9
0.1/18	CI	CHC1 ₃	6.172a (4), 6.173a (67)	1:15.6
6 1710	Ц	EtOH	6.1726 (42), 6.1736 (22)	1:0.5
0.1/1a	H	CHC1 ₃	6.1726 (7), 6.1736 (64)	1:9.1
		EtOH	6.172 в (26), 6.173 а (22)	1:0.8
6.1716	C1	CHC1 ₃	6.172 в (2), 6.173 а (81)	1:37.7
		CC1 ₄	6.172 в (26), 6.173 а (73)	1:2.8
6 1716	Ц	EtOH	6.172 Γ (23), 6.1736 (27)	1:1.2
0.1/10	11	CHC1 ₃	6.172Γ (9), 6.1736 (40)	1:4.5
6 171p	C1	EtOH	6.172д (40), 6.173в (13)	1:0.3
0.1/1B	CI	CHC1 ₃	6.172д (8), 6.173в (53)	1:6.6
6.171в	Н	CHC1 ₃	6.172e (4), 6.173 Γ (70)	1:16.2
		EtOH	6.172ж (24), 6.173 в (33)	1:1.4
6.171г	C1	CHC1 ₃	6.172ж (10), 6.173 в (52)	1:5.5
		CC1 ₄	6.172ж (39), 6 .173 в (52)	1:1.4
6.171г	Н	CHCl ₃	6.172 ₃ (10), 6.173 Γ (44)	1:4.9

Таблиця Д.15

Співвідношення продуктів реакції N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів **6.300** з діалкілфосфітами за даними спектроскопії ЯМР ³¹P-{¹H}

В хіноніміні 6.300			В діалкіл-	Номер сполуки, спектр ЯМР ³¹ Р-{ ¹ H}
			фосфіті	(б, м.ч.); співвідношення продуктів
Ar	X	Y	Alk	6.301/6.302
C ₆ H ₅	Η	Н	C_2H_5	6.301a , 12.6; 6.302a , -5.8; 80:20
C ₆ H ₅	Η	Н	C_4H_9	6.3016 , 16.0; 6.3026 , -5.0; 75:25
C ₆ H ₅	Cl	Н	C_2H_5	6.301 в, 12.4; 6.302 в, -6.0; 70:30
C ₆ H ₅	Cl	Н	C_4H_9	6.301г , 13.0; 6.302г , -5.6; 85:15
$4-CH_3C_6H_4$	Cl	Η	ClCH ₂ CH ₂	6.301 д, 17.0; 6.302 д, -5.6; 65:35
$4-CH_3C_6H_4$	Cl	Н	CF ₃ CH ₂	6.301e , 16.0; 6.302e , -2.0; 60:4
$4-CH_3C_6H_4$	Cl	Cl	изо-С ₃ Н ₇	6.301ж , 10.0; 6.302ж , -8.0; 90:10
$4-ClC_6H_4$	Cl	Cl	C_2H_5	6.301 3, 11.6; 6.302 3, -6.8; 95:5
$4-ClC_6H_4$	Cl	Cl	CH ₃	6.301и , 11.0; 6.302и , -6.4; 95:5

Експериментальні дані реакції N-арилсульфоніл-п-хінонімінів **6.285, 6.290а, 6.294, 6.305а, 6.311г, д, 6.314, 6.316, 6.320** з біс(п-диметиламінофеніл)фосфінітом

Сполуки	Продукти реакції	Хімічні зсуви б _Р , м.ч.	Молярне співвідношення продуктів реакції за даними спектрів ЯМР ³¹ Р та ЯМР ¹ Н	
6.305a	6.306a ^a	39.67	_	
6.3056	6.3065 ^a	39.87	_	
6.285	6.307 ⁶	32.61	_	
	6.308 ⁶ ,	40.76		
6 200.0	6.309	33.75	6 308.6 300.6 310 2.2.1	
0.290a	6.293	-	0.308.0.309.0.310, 2.2.1	
	6.310	27.31		
6.311г	6.312 ^в	44.17	_	
6.311г	6.313 ^в	40.67	_	
6.311д	11д 6.315 40.68		_	
	6.317 ^в	31.04		
6.316	6.318	41.01	6.317:6.319:6.319 , 6:3:1	
	6.319	38.31		
6.320	6.321а ^в	39.04	-	
	6.322 ^a	30.94		
6.294	6.297	-	6.322:6.297:6.310 , 1:1:1	
	6.310	27.31		

Примітки: ^а отримано маслоподібну рідину, що кристалізується при тривалому стоянні; ^бкристалізуєтся з киплячого реакційного розчину; ^вкристалізуєтся протягом доби з реакційного розчину при кімнатній температурі.

ДОДАТОК Е

Основні кристалографічні параметри сполук, умови дифракційних експериментів і фактори розбіжностей

Таблиця Е.1

Основні кристалографичні параметри сполуки **5.14**, умови дифракційних експериментів і фактори розбіжностей

Параметр	Величина
Емпірічна формула	$C_{18}H_8Cl_4N_6O_2$
a, Å	19.757(8)
b, Å	6.925(2)
c, Å	28.478(6)
β, град.	91.59(3)
V, A^3	3895
Z	8
d _{обч.} , г/см ³	1.644
Просторова група	C2/c
Температура зйомки, °С	20
μ , cm ⁻¹	6.38
F(000)	1936
Сегмент сфери	0≤h≤22
	0≤k≤7
	-32≤1≤32
Граничне значення дифракційного кута θ , град	24
Кількість відображень :	
виміряних	3138
незалежних	3042
в уточненні	3038
c1>2σ (1)	2399
R(1nt)	0.017
Число уточнюваних параметрів	271
Число відображень на параметр	11.21
Фактори розбіжностей	
R1 (F)	0.0314
$R_{w}(F^{2})$	0.0759
GOF	1.025
Відношення максимального (середнього) зсуву до похибки	0.05(0.002)
Залишкова электронна густина з різницевого ряду Фур'є, е/А ³	0.25
	-0.30

Основні кристалографічні параметри 4-п-толілсульфонаміно-2,3-дихлор-1,2,3,4тетрагідронафталін-1-ону **5.25**, умови дифракційних експериментів і фактори розбіжностей

Параметр	Величина
Емпірична формула	$C_{35}H_{26}N_2O_6S_2Cl_8$
Просторова група	P-1
Параметри комірок	а=12.959(5)Å b=13.271(6)Å c=13.951(7)Å α=63.03(4) град β=77.56(4) град
VÅ ³	$\frac{\gamma - 71.37(3)}{2023(2)\Delta^3}$
7.	4
 Температура зйомки. °С	20
d_{obt} , r/cm ³	1.508
$\mu \text{ MM}^{-1}$	0.706
F(000)	932
Розмір кристалу (мм)	0.36×0.39×0.48
Граничне значення дифракційного кута 0, град	25
Кількість відображень виміряних	7581
незалежних	6075
3 I >2σ(I)	3893
R _{int}	0.0143
Число уточнюваних параметрів	514
Число відображень на параметр	7.57
Фактори розбіжностей R1(F)	0.0789
Rw(F2)	0.2148
GOF	0.988
Відношення максимального (середнього) зсуву до похибки	0.204(0.019)
Залишкова электронна густина з різницевого ряду Фур'є, е/А ³	1.30, -0.58

596

Основні кристалографічні параметри 4-п-толілсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-ону **5.20б**, умови дифракційних експериментів і фактори

	1
Параметр	Величина
Емпірична формула	$C_{13}H_8NO_3SCl_5$
Просторова група	P-1
	a = 7.936(2)Å
	b = 9.456(1)Å
	c = 12.347(3)Å
Параметри компрок	α = 69.84(1) град
	β = 88.42(2) град
	γ = 85.05(1) град
$V, Å^3$	866.5(3)Å ³
Z	2
Температура зйомки, °С	20
d _{обч} , г/см ³	1.669
μ мм ⁻¹	8.869
F(000)	436
Розмір кристалу	0.40×0.34×0.25
Граничне значення дифракційного кута θ, град	62
Кількість відображень	
виміряних	2947
незалежних	2722
3 I>2σ(I)	2367
R _{int}	0.097
Число уточнюваних параметрів	249
Число відображень на параметр	9.51
Фактори розбіжностей	
R1(F)	0.0775
$R_w(F^2)$	0.1964
GOF	1.084
Відношення максимального (середнього) зсуву до похибки	0.255(0.011)
Залишкова электронна густина з різницевого ряду Фур'є, е/А ³	0.82, -0.75

розбіжностей

Кристалографічні дані і умови дифракційного експерименту

Параметри	Значення
Емпірична формула	$C_{14}H_{12}NO_3SC1$
a, Å	12.187(4)
b, Å	7.951(2)
c, Å	15.061(4)
β, град	100.37(2)
V, A^3	1435.6
Z.	4
D _{обч.} , г/см ³	1.433
Просторова група	$P2_1/n$
Температура зйомки, °С	20
μ , cm ⁻¹	4.17
F(OOO)	640
	$0 \le h \le 13$
Сегмент сфери	$0 \le k \le 9$
	-17 ≤1 ≤ 16
Граничне значення дифракційного кута Θ , град	24
Кількість відображень:	
виміряних	2188
незалежних	2088
$3 1 > 2 \sigma(1)$	1607
R(int)	0.012
Число уточнюваних параметрів	182
Число відображень на параметр	11.44
Фактори розбіжностей:	
$R_1(F)$	0.0328
$R_{\omega}(F^2)$	0.0879
GOF	0.959
Відношення максимального (середнього) зсуву до похибки	0.03(0.001)
n ·	0.24
залишкова электронна густина з різницевого ряду Фур'є, е/А	-0.20

для сполуки **6.17**

598

a, Å 13,258 b, Å 8,922	3(1)	
b, Å 8,922		
	(1)	
Параметри елементарної с, А 13,695	5(1)	
комірки α, град 90,0	C	
β, град 119,02	2 (1)	
ү, град 90,0	0	
V, Å ³ 1416,6	i (3)	
Сингонія монокл	моноклінна	
Просторова група Р21/	Π	
Z 4		
F(000) 876,0	08	
$D_{\rm off}(\Gamma/\rm cm^3) \qquad 2.18$	8	
$\mu(MoK_{\alpha}), cM^{-1}$ 84,6	6	
2 θ _{тах} , град 25		
Виміряні відображення 279	7	
Незалежні відображення 249-	4	
R _{int} 0.03	7	
Число параметрів 181		
$R_1[F>4\sigma(F)]$ 0.05	5	
S 1.06	53	

Основні кристалографичні параметри 6-бензоїлокси-2,3,5-трибром-1,4-бензохінону **6.236**, умови дифракційного експерименту і фактори розбіжностей

Основні кристалографичні параметри 2,5-дибром-6-ізопропіл-3-метил-N-[4хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміну **6.68в**, умови дифракційного експерименту і фактори розбіжностей

истика	Значення	
a, Å	7,825(2)	
b, Å	13,115(6)	
c, Å	13,1256(7)	
α, град.	75,419(7)	
β, град.	73,97(3)	
ү, град.	74,073(7)	
3	1222,2(6)	
нія	Триклінна	
ва група	P-1	
	2	
0)	596	
г/м ³)	1,627	
), см ⁻¹	3,538	
град.	25	
ображення	7989	
ображення	3972	
t	0,0306	
аметрів	289	
2	0,1786	
$\sigma(F)$]	0,0656	
	1,007	
	 истика а, Å b, Å c, Å a, град. β, град. β, град. γ, град. γ, град. 3 онія ва група 0) г/м³)), см⁻¹ трад. ображення цображення цображення т аметрів 2 σ(F)] 	

600

Помостория	Значення для сполук			
Параметри	6.965	6.104в		
Емпірична формула	C ₂₁ H ₂₄ ClNO ₂	$C_{21}H_{18}N_2O_3S$		
Просторова група	$P2_1/n$	P-1		
Параметри комірки: a, Å	5.9113 (6)	8.281 (2)		
b, Á	30.765 (2)	10.212 (2)		
c, Å	10.805 (1)	11.363 (2)		
ά, град	90	76.16 (3)		
β, град	103.051 (8)	87.08 (3)		
ү, град	90	85.32 (3)		
$V, Å^3$	1914.2 (4)	929.4 (3)		
Z	4	2		
Температура зйомки, ⁰С	20	20		
D _{обч.} , г/см ³	1.24	1.35		
μ, мм ⁻¹	1.865	0.198		
F (OOO)	760	396		
Розмір кристалу, мм	0.46×0.27×0.22	0.31×0.25×0.19		
	$-6 \leq h \leq 6$	$0 \leq h \leq 8$		
Сегмент сфери	$-24 \leq k \leq 34$	$-10 \le k \le 10$		
	$-12 \leq \ell \leq 11$	$-11 \leq \ell \leq 11$		
Граничне значення дифракційного кута θ , град.	60	22		
Кількість відображень: виміряних	3320	2461		
незалежних	2677	2271		
$_{3}$ I > 2 σ (I)	2230	1392		
R _(int)	0.0305	0.0272		
Число уточнюваних параметрів	323	244		
Число відображень на параметр	6.90	5.70		
Фактори розбіжностей: R ₁ (F)	0.0392	0.0664		
$R_{W}(F^{2})$	0.0991	0.1519		
GOF	1.033	0.995		
Відношення максимального (середнього) зсуву	0.150 (0.010)	0.007 (0.001)		
до похибки				
Залишкова электронна густина з різницевого	0.13	0.30		
ряду Φ ур'є, е/ A^3	-0.17	-0.28		

Кристалографічні дані і умови дифракційного експерименту та фактори розбіжностей для хінонімінів **6.966, 6.104в**

Характеристика	6.119a	6.119и	6.1206	6.1216
	<i>a</i> =7.6940(5)	<i>a</i> =6.0953(14)	<i>a</i> =18.5040(7)	<i>a</i> =13.5844(12)
Пополотич	b =8.6599(7)	b =17.7251(19)	b =8.7800(2)	b =11.8108(13)
Параметри	<i>c</i> =8.7955(6)	<i>c</i> =19.188(9)	<i>c</i> =8.8490(3)	<i>c</i> =16.8848(16)
елементарног	α= 65.159(7)	<i>β</i> =91.14(3)	β =98.780(3)	
компрки, А, град	<i>β</i> =72.246(6)			
	γ= 74.865(7)			
V, Å ³	500.46(6)	2072.7(11)	1420.81(8)	2709.0(5)
Сингонія	триклінна	моноклінна	моноклінна	ромбічна
Просторова	P -1	<i>P</i> 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c	P bca
група				
Z	2	4	4	8
F(000)	224	856	608	1088
$D_{o b 4}(\Gamma/cm^3)$	1.415	1.296	1.353	1.262
μ(МоК _α), мм ⁻¹	0.304	0.189	0.234	0.226
$2oldsymbol{ heta}_{ ext{max}}$, град	60	50	50	50
Виміряні	10253	8673	11009	9073
відображення				
Незалежні	2856	3598	2424	2342
відображення				
R _{int}	0.017	0.026	0.043	0.055
Відображень	2317	2101	1586	880
3 F>4σ(F)				
Число	130	259	181	166
параметрів				
wR ₂	0.085	0.071	0.155	0.113
$R_1(F > 4\sigma(F))$	0.030	0.036	0.053	0.049
S	1.017	0.980	1.011	0.776
Номер CCDC	848554	851690	848553	848552

Основні кристалографічні параметри хінонімінів 6.119а, и, 6.1206, 6.1216

Таблиця Е.9

Основні кристалографічні параметри 3,5-диметилпохідних N-бензоїл(ацетил)- і N-бензиліден(арил,фенокси)ацетил-1,4-бензохінонмоноімінів

Характ	еристика	6.128д	6.130д	6.132д	6.129д	6.139д
пара-	a, Å	5,0575(3)	7,9649(2)	13,7055(7)	12,999(5)	8,1584(2)
метри	b, Å	12,5593(7)	11,4653(5)	9,4015(5)	7,311(3)	8,1584(2)
мен-	c, Å	14,3550(9)	14,6182(5)	5,2867(3)	14,918(6)	32,5732(14)
тар-	α, град.	85,974(5)	90	90	90	90
НОЇ	β, град.	86,198(5)	92,940(3)	98,567(5)	103,66(4)	90
компр-	ү, град.	82,919(5)	90	90	90	120
V	, Å ³	901,10(9)	1333,18(8)	673,61(6)	1377,7(10)	1877,59(10)
Син	нгонія	триклінна	моноклінна	моноклінна	моноклінна	гексаго- нальна
Прос гр	сторова рупа	P -1	P 21/n	P 21	P 21/n	P 61
	Z	4	4	2	4	6
F(000)	376	536	284	560	756
$D_{ m oбч}$	(г/см ³)	1,306	1,262	1,328	1,279	1,270
M(Mo	К _α), мм ⁻¹	0,092	0,083	0,092	0,084	0,085
$2\theta_{\rm ma}$	_х , град	60	60	84	50	60
Вим відобі	міряні раження	9662	21146	6886	8003	17145
Неза відобі	алежні раження	5172	3866	3580	2412	3601
]	R _{int}	0,1492	0,1011	0,0551	0,0754	0,0675
Відоб з <i>F</i> >	бражень >4σ(F)	2202	2503		1257	2233
Чі пара	исло метрів	239	174	49	183	166
ν	vR_2	0,0531	0,1522	0,076	0,0923	0,1003
$R_1[F]$	>4 <i>o</i> (<i>F</i>)]	0,0542	0,0577		0,0445	0,0478
	S	0,816	1,047		0,846	0,906
Номе	p CCDC	874659	874661	874663	874660	874662

6.1280, 6.1390, 6.1290, 6.1300, 6.1320

Таблиця Е.10

Кристалографічні дані і параметри експерименту для хінонімінів 6.330a, 6.331, 6.332, 6.337, 6.341, 6.3456, 6.358a та 6.358б

Параметр	6.330a	6.331	6.332	6.337	6.341	6.3456	6.358a	6.3586
Елементарна	8.128(1)	-12.8737(5)	9.244(1)	11.337(1)	7.501(2)	12.030(3)	7.9346(5)	7.8528(2)
комірка, Å								
b, Å	9.357(2)	5.6718(2)	11.092(2)	9.3630(7)	9.637(3)	12.836(3)	15.5789(8)	9.6658(2)
c, Å	10.076(2)	14.7319(5)	11.924(2)	13.659(2)	12.585(4)	9.491(2)	15.8443(6)	35.0739(7)
α, град	76.89(1)	90.0	80.76(2)	90.0	90.40(3)	90.0	90.0	90.0
β, град	89.81(1)	108.961(4)	75.01(2)	113.90(1)	98.50(3)	101.36(3)	101.002(5)	90.0
ү, град	64.53(1)	90.0	78.81(2)	90.0	111.48(3)	90.0	90.0	90.0
V, Å ³	669.9(2)	1017.31(6)	1150.7(3)	1325.5(2)	835.4(4)	1436.9(6)	1922.5(2)	2662.2(1)
F(000)	288	448	544	536	364	768	792	1472
Сингонія	Три-	Моно-	Три-	Моно-	Трикцінна	Моно-	Моно-	Ромбінна
Сингония	клінна	клінна	клінна	клінна	триклінна	клінна	клінна	томогчна
Просторова група	P1	P2 ₁ /n	P1	P21/c	P1	P21/c	P2 ₁ /n	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Z	2	4	4	4	2	4	4	4
Т, К	293	293	293	293	293	293	293	293
μ, mm ⁻¹	0.244	0.299	0.317	0.086	0.369	0.975	0.192	6.157
D _{обч} , г/см ³	1.365	1.392	1.542	1.274	1.395	1.780	1.307	1.891
2 $\Theta_{\rm max}$, град	50	60	50	60	50	50	50	60
Виміряні відображення	6406	12026	8165	8216	5837	2477	17341	34537
Незалежні відображення	2300	2918	4004	3815	2838	2329	3344	7413
R _{int}	0.060	0.026	0.078	0.023	0.061	0.052	0.048	0.063
Відображень	1484	1994	1668	1982	2176	1856	2221	3755
$3 F>4\sigma(F)$	174	120	211	1774	011	107	240	226
Параметри	1/4	130	311	1/4	211	195	248	326
R ₁	0.058	0.034	0.072	0.041	0.057	0.058	0.043	0.042
wR ₂	0.138	0.083	0.163	0.096	0.171	0.163	0.110	0.079
S	0.923	0.908	0.877	0.824	1.078	1.066	0.913	0.903
CCDC номер	1550682	1550679	1550680	1550677	1550678	1550676	1550681	1550683

604

Кристалографічні дані і параметри експерименту для хінонімінів 6.360, 6.378 та

Парамотр	Сполуки						
параметр	6.360	6.361	6.362	6.363	6.364	6.366	6.368
1	2	3	4	5	6	7	8
Бруто- формула	C ₁₆ H ₉ Cl ₂ NO ₃ S	$C_{17}H_{11}Cl_4NO_3S$	C ₁₆ H ₁₀ Cl ₃ NO ₃ S	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₃ NO ₃ S	$C_{16}H_{11}Cl_2NO_3S$	C ₁₆ H ₁₀ Cl ₃ NO ₃ S	C ₁₃ H ₇ Cl ₆ NO ₃ S
Формульна маса	366.2	451.13	403.16	416.69	368.22	402.66	469.96
Т, К	293.15	293.15	298.0	293.15	298	293.15	298
Сингонія	Моно- клінна	Ромбічна	Моноклінна	Ромбічна	Моноклінна	Моноклінна	Моноклінна
Просторова група	$P2_1/n$	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	$P2_1/n$	Pbca	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Елементарна комірка, а, Å	5.934(2)	6.710(2)	8.364(3)	9.487(3)	17.444(6)	14.090(7)	7.759(2)
b, Å	15.410(6)	15.923(4)	24.244(9)	14.885(7)	12.901(4)	11.663(4)	20.866(4)
c, Å	16.385(7)	17.972(5)	17.678(8)	25.880(9)	15.728(6)	11.508(5)	10.873(2)
α, град	90	90	90	90	90	90	90
β, град	91.16	90	100.39	90	111.79	113.65	94.00(3)
ү, град	90	90	90	90	90	90	90
V, $Å^3$	1498.0(10)	1920.2(9)	3526(2)	3655(2)	3287(2)	1732.3(13)	1756.0(7)
Z	4	4	8	8	8	4	4
D_{ody} , г/см ³	1.624	1.561	1.515	1.515	1.488	1.544	1.778
µ, мм⁻¹	0.586	0.742	0.652	0.632	0.535	0.663	1.110
F(000)	744.0	912.0	1628.0	1696.0	1504.0	816.0	936.0
2⊖ _{min} / _{max} , град	3.6/50.1	3.4/50.1	4.7/50.1	5.3/56.1	4.0/50.1	3.2/50.1	8.5/61.9
Виміряні		1071			- 00 f	21.62	2.720
відоора- ження	2839	1971	6384	4244	5906	3163	2529
Незалежні							
відобра-	2570	1058	5970	4241	5602	1508	2283
ження	2319	1958	5910	4241	5092	1508	2203
R _{int}	0.0407	0.0618	0.1602	0.0114	0.0433	0.0501	0.1052
S	1.038	1.163	0.940	0.966	0.996	1.056	1.083
$R_1(F>4\sigma(F))$	0.0535	0.0729	0.0809	0.0544	0.0584	0.0476	0.0565
wR ₂	0.1563	0.2255	0.2360	0.1413	0.1688	0.1299	0.1571
CCDC Homep	1556018	1556016	1556008	1556017	1556014	1556015	1556005

напівхіноїдних сполук 6.361-6.364, 6.366, 6.368-6.380

Продовження табл.Е.11

п	Сполуки					
Параметр	6.369	6.370	6.371	6.372	6.373	6.374
1	9	10	11	12	13	14
Бруто- формула	$C_{15}H_{13}Cl_4NO_3S$	$C_{13}H_8Cl_5NO_3S$	$C_{24}H_{12}Cl_{10}N_2O_6S_2$	$C_{14}H_{11}Cl_4NO_3S$	$C_{14}H_{11}Cl_4NO_3S$	$C_{13}H_{11}Cl_2NO_3S$
Формульна маса	429.12	435.51	842.98	415.10	415.10	332.19
Т, К	293.15	293.15	298	293.15	293.15	293.15
Сингонія	Триклінна	Триклінна	Триклінна	Триклінна	Триклінна	Моноклінна
Просторова група	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P21/c
Елементарна комірка, а, Å	8.468(2)	7.944(2)	7.3410(10)	8.051(2)	7.998(2)	10.189(4)
b, Å	10.581(2)	9.470(2)	8.447(2)	9.700(3)	9.597(2)	11.191(4)
c, Å	11.493(2)	12.359(3)	13.445(3)	12.711(4)	12.302(3)	13.268(4)
α, град	68.32	69.81	72.35(3)	70.61	70.31	90
β, град	73.31	88.45	89.65(3)	75.25	88.57	95.98
ү, град	86.08	85.08	89.41(3)	77.94	85.29	90
V, Å ³	915.8(3)	869.4(4)	794.4(3)	897.0(5)	886.0(4)	1504.7(9)
Z	2	2	1	2	2	4
D _{обч} , г/см ³	1.556	1.664	1.762	1.537	1.556	1.466
μ, мм ⁻¹	0.773	0.965	1.053	0.787	0.797	0.575
F(000)	436.0	436.0	420.0	420.0	420.0	680.0
$2\Theta_{min}/_{max}$, град	4.0/50.0	3.5/50.1	3.2/50.1	3.5/60.1	24.1/50.1	4.8/50.1
Виміряні відображення	3217	3270	3047	5310	2730	2313
Незалежні відображення	2980	3042	2806	5000	2549	2164
R _{int}	0.0180	0.0382	0.0188	0.0542	0.2500	0.0211
S	1.061	1.075	1.046	1.108	1.663	1.006
$R_1(F>4\sigma(F))$	0.0379	0.0518	0.0340	0.0546	0.1259	0.0632
wR ₂	0.1120	0.1624	0.0913	0.1756	0.4003	0.2069
СССС номер	1556021	1556022	1556012	1556011	1556013	1556009

Закінчення табл.Е.11

Параметр		Сполуки					
	6.375	6.376	6.377	6.378	6.379	6.380	
1	15	16	17	18	19	20	
Бруто- формула	$C_{13}H_9Cl_4NO_3S$	C ₁₄ H ₁₂ Br ₃ NO ₃ S	$C_{17}H_{19}Cl_2NO_4S$	$C_{30}H_{20}Cl_6N_2O_4S_2$	$C_{20}H_{14}Cl_6N_2O_4S_2$	$C_{22}H_{13}Cl_4N_2O_4S_2$	
Формульна маса	401.07	514.04	404.29	749.30	623.15	575.26	
Т, К	293.15	293.15	293.15	298	293.15	298	
Сингонія	Триклінна	Моноклінна	Моноклінна	Моноклінна	Моноклінна	Моноклінна	
Просторова група	P-1	C2/c	P2 ₁ /n	P21/c	C2/c	P21/c	
Елементарна комірка, а, Å	7.331(2)	26.752(10)	14.549(8)	14.600(3)	17.229(3)	11.735(5)	
b, Å	8.345(3)	8.435(3)	9.787(4)	10.007(2)	14.034(3)	22.612(6)	
c, Å	13.454(6)	16.777(7)	15.410(7)	11.125(2)	12.041(3)	9.198(5)	
α, град	72.30	90	90	90	90	90	
β, град	89.94	111.64	107.09	92.19(3)	119.99	94.53(5)	
ү, град	86.70	90	90	90	90	90	
V, Å ³	782.7(5)	3519(2)	2097.4(2)	1624.2(6)	2521.6(9)	2433.1(18)	
Z	2	8	4	2	4	4	
$D_{o \delta^{q}}, \Gamma/c M^{3}$	1.702	1.941	1.280	1.532	1.641	1.570	
μ, мм ⁻¹	0.898	7.006	0.428	0.697	0.879	0.692	
F(000)	404.0	1984.0	840.0	760.0	1256.0	1164.0	
2 $\Theta_{\min}/_{\max}$, град	3.2/50.1	5.0/50.1	5.0/50.1	2.8/50.0	4.5/50.1	3.5/48.0	
Виміряні відобра- ження	2913	3318	2854	3010	3540	3623	
Незалежні відобра- ження	2693	2941	2741	2846	2151	3459	
R _{int}	0.0470	0.0995	0.1965	0.0797	0.0393	0.0219	
S	1.043	1.110	1.017	0.897	1.051	1.024	
$R_1(F>4\sigma(F))$	0.0823	0.1032	0.0757	0.1270	0.0304	0.0455	
wR ₂	0.2587	0.2401	0.2534	0.3298	0.0838	0.1070	
CCDC номер	1556024	1556010	1558068	1556007	1556019	1556006	

додаток ж

Атомні координати, еквівалентні, теплові параметри, довжини зв'язків та валентні і торсіонні кути сполук

Таблиця Ж.1

Атоми	<i>x</i>	у	Z.
Cl^1	9456 (1)	-1793 (1)	5842 (1)
Cl^2	9828 (1)	1932 (1)	5478 (1)
Cl^3	8937 (1)	1880 (1)	6435 (1)
Cl^4	10019 (1)	-388 (1)	6873 (1)
O^1	10903 (1)	-1764 (3)	5786 (1)
O^2	10030 (1)	4506 (3)	6624 (1)
\mathbf{N}^1	11866 (1)	927 (3)	6020 (1)
N^2	12359 (1)	1091 (3)	6374 (1)
N^3	12936 (1)	749 (3)	6195 (1)
N^4	11399 (1)	4245 (3)	6537 (1)
N^5	11870 (1)	5011 (3)	6235 (1)
N^{6}	12181 (1)	6400 (3)	6446 (1)
C^1	10713 (1)	-265 (4)	5937 (1)
C^2	11189 (1)	1253 (3)	6119 (1)
C^3	10977 (1)	2747 (3)	6381 (1)
C^4	10247 (1)	3006 (4)	6486 (1)
C^5	9791 (1)	1233 (4)	6411 (1)
C^6	9954 (1)	247 (4)	5946 (1)
C^7	12163 (1)	486 (3)	5601 (1)
C^8	11921 (1)	277 (3)	5141 (1)
C^9	12397 (1)	-92 (4)	4812 (1)
C^{10}	13085 (1)	-249 (4)	4928 (1)
C^{11}	13319 (1)	-24 (4)	5381 (1)
C^{12}	12844 (1)	375 (3)	5721 (1)
C^{13}	11432 (1)	5223 (3)	6958 (1)
C^{14}	11106 (1)	5027 (4)	7384 (1)
C^{15}	11785 (1)	6301 (4)	7730(1)
C^{16}	11293 (1)	7721 (4)	7665 (1)
C^{17}	12113 (1)	7890 (4)	7250(1)
C^{18}	11928 (1)	6596 (3)	6895 (1)

Атомні координати (×10⁴) для сполуки 5.14

Атомні координати (×10⁴) для 4-п-толілсульфоніліміно-2,3-дихлор-1,2,3,4тетрагідронафталін-1-ону **5.25**

		2	
Атоми	x	У	Z
S^1	2069 (1)	9876 (1)	5719 (1)
Cl ¹	4626 (1)	11198 (1)	5874 (1)
Cl^2	1309 (1)	12454 (2)	6881 (2)
O^1	3987 (4)	12392 (4)	7689 (4)
O^2	2943 (4)	10223 (4)	4930 (3)
O^3	1008 (4)	10641 (4)	5577 (4)
\mathbf{N}^1	2424 (4)	9544 (4)	6931 (3)
C^1	3637 (5)	11735(5)	7546 (5)
C^2	3445 (5)	12000 (5)	6411 (5)
C^3	2530 (5)	11597 (5)	6380 (5)
C^4	2623 (5)	10322 (4)	7125 (4)
C^5	2776 (6)	8926 (5)	9057 (4)
C^{6}	3066 (7)	8593 (6)	10070 (5)
C^7	3529 (7)	9267 (6)	10263 (5)
C^8	3710 (5)	10289 (6)	9439 (5)
C ⁹	3405 (4)	10644 (5)	8420 (4)
C^{10}	2934 (5)	9959 (4)	8218 (4)
C ¹¹	2003 (4)	8510 (5)	5902 (4)
C^{12}	1022 (5)	8282 (6)	6007 (5)
C ¹³	984 (6)	7204 (6)	6127 (6)
C^{14}	1943 (7)	6341 (5)	6157 (5)
C^{15}	2929 (6)	6603 (5)	6012 (5)
C ¹⁶	2979 (5)	7665 (5)	5893 (4)
C^{17}	1899 (9)	5167 (6)	6326 (7)
Cl^1	545 (3)	7364 (4)	8840 (2)
Cl^2	722 (3)	6512 (6)	11079 (3)
Cl^3	-1365 (3)	7290 (6)	10275 (3)
Cl^4	-364 (8)	8760 (7)	10028 (7)

Атоми	x	у	Z
Cl^1	-1772 (2)	5186 (2)	12300 (2)
Cl^2	-1252 (2)	6835 (2)	9656 (1)
Cl^3	1733 (11)	9326 (9)	11503 (10)
Cl^4	3984 (6)	4978 (8)	11703 (13)
Cl^5	4248 (2)	6729 (2)	13221 (1)
S	3598 (1)	9120 (1)	8515 (1)
\mathbf{O}^1	990 (6)	5516 (5)	13670 (3)
O^2	5010 (5)	8031 (5)	8680 (3)
O^3	3663 (5)	10375 (4)	8907 (3)
N^1	1894 (5)	8199 (4)	9109 (3)
C^1	1231 (6)	6049 (6)	12655 (4)
C^2	-5 (6)	6084 (5)	11767 (4)
C^3	226 (6)	6793 (5)	10637 (4)
\mathbf{C}^4	1763 (6)	7559 (5)	10197 (4)
C^5	2842 (14)	7861 (20)	11107 (8)
C^6	2987 (15)	6450 (21)	12188 (10)
C^7	2999 (6)	9805 (5)	7063 (4)
C^8	2238 (7)	11230 (6)	6594 (4)
C ⁹	1774 (8)	11768 (6)	5440 (4)
C^{10}	2077 (7)	10893 (6)	4764 (4)
C ¹¹	2835 (8)	9455 (7)	5243 (5)
C^{12}	3314 (8)	8889 (6)	6401 (5)
C ¹³	1548 (9)	11490 (8)	3499 (5)

Атомні координати (×10⁴) для 4-п-толілсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2циклогексен-1-ону **5.206**

Таблиця Ж.4

Атоми	x	У	Z.
Cl	-1319(1)	2048(2)	9737(1)
S	3137(1)	2384(1)	8283(1)
O^1	7106(2)	-3389(3)	8291(2)
O^2	2855(2)	2311(3)	7325(1)
O^3	3778(2)	3762(2)	8707(1)
N	3706(2)	615(2)	8690(1)
C^1	6357(2)	-2427(4)	8391(2)
C^2	5551(2)	-2845(3)	8957(2)
C^3	4720(2)	-1818(3)	9056(2)
C^4	4584(2)	-191(3)	8565(1)
C^5	5431(2)	307(3)	8017(2)
C^{6}	6248(2)	-787(4)	7955(2)
C ⁷	1887(2)	2270(3)	8710(2)
C^8	1044(2)	1241(3)	8289(2)
C ⁹	57(2)	1165(4)	8613(2)
C^{10}	-63(2)	2116(4)	9338(2)
C ¹¹	768(3)	3124(5)	9766(2)
C ¹²	1757(2)	3213(4)	9446(2)
C ¹³	3882(2)	-2274(3)	9622(2)
C^{14}	5403(3)	1980(4)	7562(2)

Атомні координати (×10⁴) сполуки **6.17**

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Кут	Величина валентного кута, град
$Cl-C^{10}$	1.743(3)	O^2SO^3	119.86(12)
$S-O^2$	1.423(2)	O^2SN	110.73(11)
$S-O^3$	1.428(2).	O ³ SN	109.29(10)
S–N	1.638(2)	O^2SC^7	107.58(12)
$S-C^7$	1.760(2)	O^3SC^7	108.42(11)
$O^1 - C^1$	1.222(3)	NSC^7	98.87(10)
N-C ⁴	1.290(3)	C ⁴ NS	132.7(2)
C^1-C^2	1.449(4)	NC^4C^3	112.5(2)
$C^1 - C^6$	1.455(5)	NC^4C^5	128.8(2)
$C^2 - C^3$	1.330(3)	$C^1C^2C^3$	122.3(2)
C^3-C^4	1.485(3)	$C^1C^6C^5$	124.0(2)
$C^{3}-C^{13}$	1.489(3)	$O^1C^1C^2$	122.0(3)
C^4-C^5	1.487(3)	$O^1C^1C^6$	120.9(3)
$C^{5}-C^{6}$	1.337(3)	$C^2C^1C^6$	117.1(2)
$C^{5}-C^{14}$	1.4 95(4)	$C^2C^3C^4$	119.9(2)
$C^7 - C^{12}$	1.372(4)	$C^{2}C^{3}C^{13}$	122.0(2)
$C^7 - C^8$	1.375(4)	$C^{3}C^{4}C^{5}$	118.8(2)
$C^{8}-C^{9}$	1.377(4)	$C^{4}C^{3}C^{13}$	118.0(2)
$C^9 - C^{10}$	1.357(4)	$C^4C^5C^6$	117.8(2)
$C^{10}-C^{11}$	1.360(4)	$C^{4}C^{5}C^{14}$	122.0(2)
$C^{11}-C^{12}$	1.378(4)	$C^{6}C^{5}C^{14}$	120.2(2)
		$C^7 C^8 C^9$	119.4(3)
		$C^{7}C^{12}C1^{1}$	119.3(3)
		$C^{8}C^{7}C^{12}$	120.8(2)
		C ⁸ C ⁷ S	119.1(2)
		$C^{8}C^{9}C^{10}$	119.2(3)
		$\frac{C^{9}C^{10}C^{11}}{0}$	122.1(3)
		$C^{9}C^{10}Cl$	119.2(3)
		$C^{10}C^{11}C^{12}$	119.2(3)
		$\frac{C^{11}C^{10}Cl}{C^{12}C^{7}C}$	118.7(3)
		$C^{*}C^{*}S$	120.1(2)

Довжина зв'язків та валентні кути в сполуці 6.17

Таблиця Ж.6

O ² SNC ⁴	59.08(0.24)	$NC^4C^5C^{14}$	4.53(0.40)
$O^{3}SNC^{4}$	-75.06(0.24)	$C^{3}C^{4}C^{5}C1^{4}$	-175.16(0.25)
C^7SNC^4	171.78(0.22)	$O^2SC^7C^{12}$	-141.87(0.22)
SNC^4C^3	-176.65(0.17)	$O^3SC^7C^{12}$	-10.88(0.25)
SNC^4C^5	3,64(0.37)	NSC ⁷ C ¹²	102.97(0.23)
$NC^4C^3C^2$	176.24(0.22)	$O^2SC^7C^8$	37.36(0.23)
$C^5C^4C^3C^2$	-4.02(0.32)	$O^3SC^7C^8$	168.35(0.20)
$NC^4C^3C^{13}$	-1.41(0.28)	NSC ⁷ C ⁸	-77.81(0.21)
$C^{5}C^{4}C^{3}C^{13}$	178.33(0.20)	$C^{12}C^7C^8C^9$	0.18(0.41)
$C^4C^3C^2C^1$	1.07(0.37)	$SC^7C^8C^9$	-179.04(0.21)
$C^{13}C^3C^2C^1$	178.63(0.23)	$C^7C^8C9C^{10}$	0.36(0.43)
$C^{3}C^{2}C^{1}O^{1}$	-178.71(0.28)	$C^{8}C^{9}C^{10}C^{11}$	-1.17(0.47)
$C^{3}C^{2}C^{1}C^{6}$	2.26(0.40)	$C^8C^9C^{10}C^1$	178.98(0.23)
$O^1C^1C^6C^5$	178.18(0.29)	$C^{9}C^{10}C^{11}C^{12}$	1.41(0.50)
$C^2C^1C^6C^5$	2.78(0.42)	$C^{l}C^{10}C^{11}C^{12}$	-178.74(0.24)
$C^1C^6C^5C^4$	-0.12(0.41)	$C^{8}C^{7}C^{12}C^{11}$	0.06(0.43)
$C^{1}C^{6}C^{5}C^{14}$	178.56(0.28)	$SC^7C^{12}C^{11}$	179.27(0.23)
$NC^4C^5C^6$	-176.81(0.24)	$C^{10}C^{11}C^{12}C^7$	-0.83(0.48)
$C^{3}C^{4}C^{5}C^{6}$	3.50(0.33)		

Основні торсіонні кути (ф) в сполуці 6.17
Атомні координати (×10⁴) і еквівалентні теплові параметри (×10³, Å²) неводневих атомів 2,5-дибром-6-ізопропіл-3-метил-N-[4хлорфенілсульфоніліміно(феніл)метил]-1,4-бензохінонмоноіміну **6.68**в

Атом	X	У	Z	U _{ekb}
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^1	-220(8)	1873(5)	6186(5)	70(2)
O^1	2100(8)	919(4)	7256(5)	66(2)
C^1	-1417(10)	4233(7)	9020(7)	60(2)
\mathbf{C}^1	7656(10)	4233(7)	4189(8)	68(2)
\mathbf{C}^1	5795(12)	4228(9)	3039(8)	78(3)
C^1	-1608(10)	4567(7)	7937(7)	59(2)
\mathbf{C}^1	7236(11)	4543(7)	3157(7)	66(2)
\mathbf{C}^1	330(10)	2489(7)	8703(7)	60(2)
C^1	-486(11)	3216(8)	9425(7)	67(2)
\mathbf{C}^1	6683(9)	3632(6)	5049(6)	51(2)
C^1	159(9)	2815(7)	7619(6)	51(2)
\mathbf{C}^{1}	5198(8)	3331(5)	4908(6)	42(2)
\mathbf{C}^1	4760(10)	3634(7)	3897(6)	65(3)
C^1	7611(10)	-285(6)	7434(6)	49(2)
C^1	4957(9)	2678(6)	8808(6)	47(2)
\mathbf{C}^1	4102(8)	2664(5)	5846(5)	38(2)
C^1	7574(8)	-261(6)	8592(6)	45(2)
C^1	5824(8)	1640(5)	8413(5)	36(2)
O^1	8171(9)	-1081(5)	9203(5)	76(2)
N^1	2522(7)	2584(5)	5710(5)	50(2)
C^1	6746(8)	779(6)	8972(5)	38(2)
C^1	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^1	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)

Атоми	X	У	Z
Cl	1331 (1)	70 (1)	7208 (1)
O^1	4522 (4)	1998 (1)	15117 (1)
O^2	10438 (3)	899 (1)	11354 (2)
N	8010 (4)	1477 (1)	11226 (2)
C ¹	5217 (4)	1873 (1)	14199 (2)
C^2	5826 (3)	2197 (1)	13292 (2)
C^3	6759 (4)	2045 (1)	12360 (2)
C^4	7109 (4)	1584 (1)	12164 (2)
C^5	6404 (4)	1273 (1)	13017 (2)
C ⁶	5490 (3)	1397 (1)	13989 (2)
C ⁷	8518 (5)	1051 (1)	10929 (2)
C ⁸	6724 (4)	823 (1)	9972 (2)
C ⁹	7285 (5)	430 (1)	9482 (2)
C ¹⁰	5651 (5)	199 (1)	8626 (2)
C ¹¹	3426 (5)	360 (1)	8263 (2)
C ¹²	2831 (5)	750 (1)	8728 (2)
C ¹³	4476 (5)	979 (1)	9576 (2)
C ¹⁴	5381 (4)	2676 (1)	13480 (2)
C ¹⁵	4751 (4)	1075 (1)	14904 (2)
C ¹⁶	2792 (4)	2751 (1)	13420 (2)
C ¹⁷	6835 (5)	2835 (1)	14757 (2)
C ¹⁸	6028 (5)	2953 (1)	12434 (2)
C ¹⁹	6242 (6)	1147 (1)	16243 (2)
C ²⁰	2183 (5)	1141 (1)	14899 (3)
C ²¹	5077 (8)	610 (1)	14517 (3)

Атомні координати (×10⁴) хіноніміну **6.96б**

Атоми	x	V	7
АЮМИ		<u> </u>	2(01 (1)
5	1190 (2)	-186 (2)	2681 (1)
O	4219 (6)	-3661 (5)	-1729 (4)
O^2	1863 (5)	-116 (4)	1470 (3)
O^3	1634 (5)	803 (4)	3280 (4)
N^1	956 (6)	-2888 (5)	2239 (4)
N^2	1684 (5)	-1650 (5)	3609 (4)
C ¹	3456 (8)	-3385 (6)	-867 (6)
C^2	4356 (7)	-3105 (6)	145 (6)
C^3	3546 (7)	-2933 (6)	1147 (6)
C ⁴	1812 (7)	-2986 (5)	1279 (5)
C ⁵	909 (7)	-3175 (5)	259 (5)
C ⁶	1694 (7)	-3370 (5)	-755 (5)
C7	1601 (7)	-2779 (6)	3306 (5)
C ⁸	2082 (7)	-4054 (6)	4162 (5)
C ⁹	2774 (8)	-4024 (6)	5251 (5)
C^{10}	3248 (9)	-5235 (7)	6047 (5)
C ¹¹	3039 (10)	-6442 (7)	5807 (6)
C^{12}	2359 (10)	-6489 (7)	4739 (7)
C ¹³	1872 (9)	-5284 (6)	3929 (6)
C ¹⁴	-911 (7)	-98 (5)	2638 (4)
C^{15}	-1817 (8)	220 (6)	3607 (6)
C ¹⁶	-3436 (10)	360 (8)	3602 (8)
C ¹⁷	-4224 (10)	196 (8)	2584 (12)
C ¹⁸	-3352 (11)	-121 (7)	1639 (9)
C ¹⁹	-1698 (8)	-263 (6)	1638 (5)
C^{20}	6161 (8)	-3052 (7)	-1 (6)
C^{21}	805 (9)	-3618 (6)	-1797 (5)

Атомні координати (×10⁴) хіноніміну **6.104**в

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	$C^1C^2C^{14}$	118.9 (2)
Cl–C ¹¹	1.730 (3)	$C^2C^3C^4$	123.2 (2)
O^1-C^1	1.218 (2)	$NC^{4}C^{5}$	124.0 (2)
$O^2 - C^7$	1.217 (3)	NC^4C^3	117.4 (2)
N-C ⁴	1.289 (2)	$C^{5}C^{4}C^{3}$	118.6 (2)
N-C ⁷	1.398 (3)	$C^{6}C^{5}C^{4}$	122.2 (2)
C^1-C^6	1.494 (3)	$C^{5}C^{6}C^{1}$	118.3 (2)
C^1-C^2	1.498 (3)	$C^{5}C^{6}C^{15}$	123.0 (2)
C^2-C^3	1.337 (3)	$C^1C^6C^{15}$	118.6 (2)
$C^2 - C^{14}$	1.520 (3)	$O^2 C^7 N$	120.3 (2)
C^3-C^4	1.455 (3)	$O^2 C^7 C^8$	122.7 (2)
$C^4 - C^5$	1.453 (3)	$NC^{7}C^{8}$	116.6 (2)
$C^5 - C^6$	1.342 (3)	$C^{13}C^8C^9$	118.6 (2)
$C^{6}-C^{15}$	1.531 (3)	$C^{13}C^{8}C^{7}$	122.4 (2)
$C^7 - C^8$	1.481 (3)	$C^9C^8C^7$	118.9 (2)
$C^{8}-C^{13}$	1.387 (3)	$C^{10}C^9C^8$	121.0 (3)
$C^{8}-C^{9}$	1.389 (3)	$C^{11}C^{10}C^9$	119.0 (2)
$C^{9}-C^{10}$	1.376 (4)	$C^{10}C^{11}C^{12}$	121.1 (3)
$C^{10} - C^{11}$	1.377 (4)	$C^{10}C^{11}Cl$	119.8 (2)
$C^{11}-C^{12}$	1.377 (3)	$C^{12}C^{11}Cl$	119.1 (2)
$C^{12}-C^{13}$	1.371 (4)	$C^{13}C^{12}C^{11}$	119.4 (3)
$C^{14}-C^{18}$	1.531 (3)	$C^{12}C^{13}C^{8}$	120.9 (2)
$C^{14} - C^{16}$	1.534 (3)	$C^{2}C^{14}C^{18}$	111.1 (2)
$C^{14}-C^{17}$	1.532 (3)	$C^{2}C^{14}C^{16}$	109.9 (2)
$C^{15}-C^{21}$	1.516 (3)	$C^{18}C^{14}C^{16}$	107.4 (2)
$C^{15}-C^{19}$	1.531 (3)	$C^{2}C^{14}C^{17}$	110.6 (2)
$C^{15} - C^{20}$	1.531 (3)	$C^{18}C^{14}C^{17}$	107.7 (2)
Кут	Величина валент-	$C^{16}C^{14}C^{17}$	110.0 (2)
	ного кута, град.	$C^{21}C^{15}C^{6}$	111.2 (2)
C^4NC^7	124.6 (2)	$C^{21}C^{15}C^{19}$	108.4 (2)
$O^1C^1C^6$	120.1 (2)	$C^{6}C^{15}C^{19}$	109.2 (2)
$O^1C^1C^2$	119.8 (2)	$C^{21}C^{15}C^{20}$	108.2 (2)
$C^{6}C^{1}C^{2}$	120.1 (2)	$C^{6}C^{15}C^{20}$	109.8 (2)
$C^{3}C^{2}C^{1}$	117.5 (2)	$C^{19}C^{15}C^{20}$	110.1 (2)
$C^{3}C^{2}C^{14}$	123.6 (2)		

Довжини зв'язків та валентні кути в хіноніміні 6.966

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	N^2SC^{14}	105.0 (2)
S-O ²	1.445 (4)	$C^4N^1C^7$	124.1 (5)
S-O ³	1.426 (4)	$C^7 N^2 S$	122.0 (4)
S-N ²	1.645 (5)	$O^1 C^1 C^6$	122.5 (6)
S-C ¹⁴	1.737 (6)	$O^1 C^1 C^2$	119.1 (6)
$0^{1}-C^{1}$	1.216 (7)	$C^{6}C^{1}C^{2}$	118.4 (5)
$N^1 - C^4$	1.290 (7)	$C^{3}C^{2}C^{1}$	119.6 (6)
N^1-C^7	1.381 (7)	$C^{3}C^{2}C^{20}$	122.2 (6)
$N^2 - C^7$	1.287 (7)	$\rm C^1 \rm C^2 \rm C^{20}$	118.2 (6)
C^1-C^6	1.457 (9)	$C^2C^3C^4$	121.8 (6)
C^1-C^2	1.497 (8)	$N^{1}C^{4}C^{3}$	125.2 (5)
C^2-C^3	1.333 (8)	$N^{1}C^{4}C^{5}$	115.9 (5)
$C^2 - C^{20}$	1.500 (9)	$C^{3}C^{4}C^{5}$	118.9 (5)
C^3-C^4	1.440 (8)	$C^{6}C^{5}C^{4}$	120.6 (6)
$C^4 - C^5$	1.469 (7)	$C^{5}C^{6}C^{1}$	120.6 (5)
$C^{5}-C^{6}$	1.342 (8)	$C^{5}C^{6}C^{21}$	121.8 (6)
$C^{6}-C^{21}$	1.507 (8)	$C^{1}C^{6}C^{21}$	117.6 (5)
$C^{7}-C^{8}$	1.466 (8)	$N^{2}C^{7}N^{1}$	123.9 (5)
$C^{8}-C^{13}$	1.371 (8)	$N^2C^7C^8$	119.7 (5)
$C^{8}-C^{9}$	1.397 (7)	$N^{1}C^{7}C^{8}$	116.2(5)
$C^{9}-C^{10}$	1.387 (9)	$C^{13}C^8C^9$	118.6 (5)
$C^{10} - C^{11}$	1.350 (9)	$C^{13}C^{8}C^{7}$	121.9 (5)
$C^{11}-C^{12}$	1.376 (9)	$C^9C^8C^7$	119.5 (5)
$C^{12}-C^{13}$	1.393 (9)	$C^{10}C^9C^8$	119.1 (6)
$C^{14}-C^{19}$	1.389 (8)	$C^{11}C^{10}C^9$	121.8 (6)
$C^{14}-C^{15}$	1.388 (8)	$C^{10}C^{11}C^{12}$	119.9 (6)
$C^{15}-C^{16}$	1.344 (10)	$C^{11}C^{12}C^{13}$	119.2 (6)
$C^{16}-C^{17}$	1.403 (12)	$C^{8}C^{13}C^{12}$	121.4 (6)
$C^{17} - C^{18}$	1.352 (12)	$C^{19}C^{14}C^{15}$	119.5 (6)
$C^{18} - C^{19}$	1.366 (10)	$C^{19}C^{14}S$	121.8 (5)
V wr	Величина валент-	$C^{15}C^{14}S$	118.6 (5)
Kyl	ного кута, град.	$C^{16}C^{15}C^{14}$	121.3 (7)
O^3SO^2	117.0 (3)	$C^{15}C^{16}C^{17}$	118.6 (8)
$O^{3}SN^{2}$	105.0 (2)	$C^{18}C^{17}C^{16}$	120.5 (8)
O^2SN^2	111.9 (2)	$C^{19}C^{18}C^{17}$	121.1 (8)
$O^{3}SC^{14}$	108.4 (3)	$C^{18}C^{19}C^{14}$	118.9 (7)
O^2SC^{14}	108.9 (3)		

Довжини зв'язків і валентні кути в хіноніміні 6.104в

Кут	ф, град	Кут	ф, град
$O^1C^1C^2C^3$	174.64 (0.21)	$NC^7C^8C^9$	169.17 (0.18)
$C^{6}C^{1}C^{2}C^{3}$	-4.58 (0.28)	$C^{13}C^8c^9C^{10}$	-0.23 (0.33)
$O^1 C^1 C^2 C^{14}$	-4.79 (0.30)	$C^{7}C^{8}C^{9}C^{10}$	177.65 (0.20)
$C^{6}C^{1}C^{2}C^{14}$	175.99 (0.18)	$C^{8}C^{9}C^{10}C^{11}$	-0.54 (0.34)
$C^1C^2C^3C^4$	2.65 (0.30)	$C^{9}C^{10}C^{11}C^{12}$	1.03 (0.35)
$C^{14}C^2C^3C^4$	-177.95 (0.19)	$C^{9}C^{10}C^{11}Cl$	-178.89 (0.17)
$C^7 N C^4 C^5$	-2.61 (0.36)	$C^{10}C^{11}C^{12}C^{13}$	-0.72 (0.36)
$C^7 N C^4 C^3$	178.17 (0.22)	$\mathrm{ClC}^{11}\mathrm{C}^{12}\mathrm{C}^{13}$	179.20 (0.18)
$C^2C^3C^4N$	179.51 (0.20)	$C^{11}C^{12}C^{13}C^{8}$	-0.08 (0.36)
$C^2C^3C^4C^5$	0.25 (0.31)	$C^{9}C^{8}C^{13}C^{12}$	0.54 (0.33)
$NC^4C^5C^6$	179.42 (0.21)	$C^7 C^8 C^{13} C^{12}$	-177.26 (0.21)
$C^{3}C^{4}C^{5}C^{6}$	-1.37 (0.31)	$C^{3}C^{2}C^{14}C^{18}$	2.73 (0.28)
$C^4C^5C^6C^1$	-0.59 (0.30)	$C^{1}C^{2}C^{14}C^{18}$	-177.88 (0.19)
$C^{4}C^{5}C^{6}C^{15}$	-179.59 (0.19)	$C^{3}C^{2}C^{14}C^{16}$	121.46 (0.22)
$O^1C^1C^6C^5$	-175.64 (0.21)	$C^{1}C^{2}C^{14}C^{16}$	-59.15 (0.24)
$C^2C^1C^6C^5$	3.57 (0.29)	$C^{3}C^{2}C^{14}C^{17}$	-116.88 (0.24)
$O^{1}C^{1}C^{6}C^{15}$	3.40 (0.31)	$C^{1}C^{2}C^{14}C^{17}$	62.52 (0.25)
$C^2 C^1 C^6 C^{15}$	-177.39 (0.18)	$C^{5}C^{6}C^{15}C^{21}$	-2.94 (0.33)
$C^4NC^7O^2$	-92.47 (0.29)	$C^{1}C^{6}C^{15}C^{21}$	178.07 (0.24)
$C^4NC^7C^8$	94.44 (0.26)	$C^{5}C^{6}C^{15}C^{19}$	116.61 (0.24)
$O^{2}C^{7}C^{8}C^{13}$	174.06 (0.22)	$C^{1}C^{6}C^{15}C^{19}$	-62.38 (0.26)
$NC^7C^8C^{13}$	-13.03 (0.29)	$C^{5}C^{6}C^{15}C^{20}$	-122.62 (0.24)
$O^2C^7C^8C^9$	-3.73 (0.31)	$C^{1}C^{6}C^{15}C^{20}$	58.39 (0.26)

Основні торсіонні кути (φ) в хіноніміні 6.966

Кут	ф, град	Кут	ф, град
$O^{3}SN^{2}C^{7}$	-172.95 (0.45)	$N^{1}C^{7}C^{8}C^{13}$	-1.40 (0.82)
$O^2SN^2C^7$	-45.04 (0.51)	$N^{2}C^{7}C^{8}C^{9}$	-6.16 (0.81)
$C^{14}SN^2C^7$	72.92 (0.49)	$N^{1}C^{7}C^{8}C^{9}$	178.72 (0.50)
$O^1C^1C^2C^3$	-173.43 (0.58)	$C^{13}C^{8}C^{9}C^{10}$	1.07 (0.90)
$C^{6}C^{1}C^{2}C^{3}$	4.09 (0.80)	$C^{7}C^{8}C^{9}C^{10}$	-179.05 (0.56)
$O^{1}C^{1}C^{2}C^{20}$	5.52 (0.84)	$C^{8}C^{9}C^{10}C^{11}$	-0.96 (1.03)
$C^6 C^1 C^2 C^{20}$	-176.97 (0.54)	$C^{9}C^{10}C^{11}C^{12}$	0.95 (1.16)
$C^1C^2C^3C^4$	-1.04 (0.85)	$C^{10}C^{11}C^{12}C^{13}$	-1.06 (1.18)
$C^{20}C^2C^3C^4$	-179.94 (0.53)	$C^{9}C^{8}C^{13}C^{12}$	-1.23 (0.99)
$C^7 N^1 C^4 C^3$	-3.12 (0.88)	$C^7 C^8 C^{13} C^{12}$	178.89 (0.63)
$C^7 N^1 C^4 C^5$	176.50 (0.48)	$C^{11}C^{12}C^{13}C^{8}$	1.22 (1.15)
$C^2C^3C^4N^1$	176.79 (0.53)	$O^{3}SC^{14}C^{18}$	142.06 (0.46)
$C^2C^3C^4C^5$	-2.82 (0.84)	$O^{2}SC^{14}C^{19}$	13.75 (0.54)
$N^{1}C^{4}C^{5}C^{6}$	-175.93 (0.51)	$N^{2}SC^{14}C^{19}$	-106.21 (0.47)
$C^{3}C^{4}C^{5}C^{6}$	3.72 (0.77)	$O^{3}SC^{14}C^{15}$	-34.43 (0.52)
$C^4C^5C^6C^1$	-0.63 (0.81)	$O^2SC^{14}C^{15}$	-162.74 (0.43)
$C^{4}C^{5}C^{6}C^{21}$	177.66 (0.49)	$N^{2}SC^{14}C^{15}$	77.31 (0.49)
$O^1C^1C^6C^5$	174.22 (0.55)	$C^{19}C^{14}C^{15}C^{16}$	0.55 (0.91)
$C^2C^1C^6C^5$	-3.21 (0.81)	$SC^{14}C^{15}C^{16}$	177.12 (0.52)
$O^{1}C^{1}C^{6}C^{21}$	-4.14 (0.87)	$C^{14}C^{15}C^{16}C^{17}$	-0.83 (1.04)
$\mathrm{C}^{2}\mathrm{C}^{1}\mathrm{C}^{6}\mathrm{C}^{21}$	178.43 (0.47)	$C^{15}C^{16}C^{17}C^{18}$	1.20 (1.17)
$SN^2C^7N^1$	-6.31 (0.76)	$C^{16}C^{17}C^{18}C^{19}$	-1.30 (1.21)
$SN^2C^7C^8$	178.98 (0.40)	$C^{17}C^{18}C^{19}C^{14}$	0.99 (1.03)
$C^4N^1C^7N^2$	97.95 (0.69)	$C^{15}C^{14}C^{19}C^{18}$	-0.60 (084)
$C^4N^1C^7C^8$	-87.16 (0.66)	$SC^{14}C^{19}C^{18}$	-177.06 (0.49)
$N^{2}C^{7}C^{8}C^{13}$	173.72 (0.57)		

Основні торсіонні кути (ф) в хіноніміні 6.104в

	температурні о	фактори U _{ізо} (Å ²)	сполуки 6.125б	
Атоми	Х	у	Z	U _{i30}
Cl^1	-0.61755(8)	-0.03259(4)	0.12114(5)	0.0581
S^1	-0.31953(7)	0.28528(3)	0.30941(4)	0.0382
O^1	0.2101(3)	-0.02265(12)	0.48398(17)	0.0762
O^2	-0.2344(2)	0.26870(11)	0.41460(13)	0.0545
O^3	-0.4594(2)	0.34037(9)	0.30391(18)	0.0616
\mathbf{N}^1	-0.0240(2)	0.2035(1)	0.21140(14)	0.0368
N^2	-0.1804(2)	0.3214(1)	0.22837(14)	0.0377
\mathbf{C}^1	0.1595(3)	0.03006(15)	0.4211(2)	0.0516
C^2	0.1878(3)	0.11295(15)	0.44956(18)	0.0487
C^3	0.1439(3)	0.17245(13)	0.38205(16)	0.0381
C^4	0.0473(2)	0.15240(12)	0.27621(15)	0.0329
C^5	0.0240(3)	0.06919(13)	0.24349(17)	0.0400
C^{6}	0.0737(3)	0.01200(13)	0.3141(2)	0.0480
C^7	-0.0462(3)	0.28173(12)	0.20138(16)	0.0351
C^8	0.0829(3)	0.32357(15)	0.1360(2)	0.0501
C ⁹	-0.4021(2)	0.19486(11)	0.25589(16)	0.0333
C^{10}	-0.5044(3)	0.19490(13)	0.15820(17)	0.0394
C ¹¹	-0.5712(3)	0.12445(13)	0.11743(17)	0.0416
C^{12}	-0.5365(3)	0.05560(12)	0.17499(17)	0.0393
C ¹³	-0.4378(3)	0.05526(12)	0.27298(18)	0.0425
C^{14}	-0.3703(3)	0.12567(12)	0.31416(17)	0.0387
C ¹⁵	0.1857(3)	0.25656(14)	0.40859(19)	0.0480
C ¹⁶	-0.0576(3)	0.05245(15)	0.1319(2)	0.0529
H^{21}	0.2465	0.1208	0.5215	0.0543
H^{61}	0.0528	-0.0481	0.2991	0.0642
H^{81}	0.0445	0.3721	0.1189	0.0836
${ m H}^{82}$	0.1797	0.3257	0.1796	0.0907
H^{83}	0.1027	0.2930	0.0733	0.0907
H^{101}	-0.5241	0.2442	0.1190	0.0425
H^{111}	-0.6398	0.1231	0.0532	0.0559
H^{131}	-0.4165	0.0080	0.3098	0.0524
H^{141}	-0.3013	0.1222	0.3763	0.0436
H^{151}	0.0840	0.2901	0.4109	0.0653
H^{152}	0.2479	0.2626	0.4793	0.0793
H^{153}	0.2662	0.2780	0.3612	0.0751
H^{161}	-0.0741	-0.0007	0.1240	0.0888
H^{162}	-0.1741	0.08036	0.1193	0.0645
H^{163}	0.0168	0.0743	0.0817	0.0740

Атомні координати та їх еквівалентні ізотропні

			-	
Атом	ии х	У	Z	U _{екв}
O^1	0,63430(8)	-0,12035(8)	1,0407(2)	0,0346(3)
O^2	0,79266(8)	0,15689(8)	-0,5610(19)	0,0332(3)
N ¹	0,83856(9)	0,05845(8)	0,1891(2)	0,0224(3)
C ¹	0,77965(11)	0,01355(10)	0,3716(3)	0,0206(3)
C^2	0,66925(10)	0,04575(10)	0,4867(3)	0,0207(3)
C ³	0,62271(11)	-0,00195(10)	0,7007(3)	0,0234(3)
H ³	0,5522	0,0183	0,7738	0,024(2)
C ⁴	0,67571(11)	-0,08401(11)	0,8270(3)	0,0255(4)
C ⁵	0,77762(11)	-0,12107(11)	0,6920(3)	0,0244(3)
H ⁵	0,8098	-0,1781	0,7599	0,024(2)
C ⁶	0,82692(11)	-0,07676(10)	0,4750(3)	0,0214(3)
C ⁷	0,61424(11)	0,13189(10)	0,3689(3)	0,0295(4)
H^{7}	^A 0,5406	0,1399	0,4580	0,0366(10)
H^{71}	в 0,6124	0,1256	0,1778	0,0366(10)
H ⁷⁰	c 0,6537	0,1866	0,3940	0,0366(10)
C ⁸	0,93206(11)	-0,11338(11)	0,3336(3)	0,0307(4)
H ^{8/}	^A 0,9518	-0,1754	0,4126	0,0366(10)
H ⁸¹	в 0,9879	-0,0707	0,3518	0,0366(10)
H ⁸⁰	c 0,9251	-0,1180	0,1441	0,0366(10)
C ⁹	0,82307(11)	0,14663(11)	0,0641(3)	0,0228(3)
C^{10}	0,86232(11)	0,22446(10)	0,2021(3)	0,0253(3)
H ¹⁰	A 0,8148	0,2809	0,1811	0,0366(10)
H^{10}	в 0,9355	0,2371	0,1231	0,0366(10)
H^{10}	c 0,8624	0,2063	0,3923	0,0366(10)
O^3	0,08699(8)	0,35908(8)	0,04959(19)	0,0312(3)
O ⁴	0,33170(8)	0,58447(7)	-1,16297(19)	0,0296(3)
N ²	0,34489(9)	0,48351(9)	-0,8013(2)	0,0222(3)
C ¹¹	0,27350(10)	0,45472(10)	-0,6174(3)	0,0180(3)
C^{12}	² 0,17302(10)	0,50935(10)	-0,5169(3)	0,0178(3)

Атомні координати (×10⁴) та еквівалентні теплові параметри (×10³, Å²) неводневих атомів N-ацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.128д**

C ¹³	0,11299(11)	0,47506(10)	-0,2997(3)	0,0213(3)
H^{13}	0,0498	0,5105	-0,2332	0,024(2)
C ¹⁴	0,13984(11)	0,38594(11)	-0,1603(3)	0,0222(3)
C ¹⁵	0,23199(10)	0,32893(11)	-0,2802(3)	0,0219(3)
H^{15}	0,2480	0,2684	-0,2018	0,024(2)
C ¹⁶	0,29433(10)	0,35979(10)	-0,4975(3)	0,0208(3)
C ¹⁷	0,14213(11)	0,60040(9)	-0,6558(3)	0,0240(3)
H ^{17A}	0,0742	0,6266	-0,5653(3)	0,0366(10)
$\mathrm{H}^{17\mathrm{B}}$	0,1334	0,5903	-0,8415	0,0366(10)
H ^{17C}	0,1985	0,6440	-0,6519	0.0366(10)
C ¹⁸	0,38858(10)	0,30146(10)	-0,6204(3)	0,0266(4)
$\mathrm{H}^{18\mathrm{A}}$	0,3959	0,2421	-0,5145	0,0366(10)
H ^{18B}	0,4541	0,3351	-0,6242	0,0366(10)
H ^{18C}	0,3776	0,2889	-0,8029	0,0366(10)
C ¹⁹	0,35652(10)	0,56983(11)	-0,9379(3)	0,0221(3)
C ²⁰	0,41673(11)	0,63557(10)	-0,8044(3)	0,0288(4)
H ^{20A}	0,4034	0,6994	-0,8795	0,0366(10)
H ^{20B}	0,4938	0,6177	-0,8335	0,0366(10)
H ^{20C}	0,3924	0,6327	-0,6124	0,0366(10)

			-	
Атом	X	У	Z	U _{екв}
N^1	2177(2)	8137(2)	1455(1)	50
O^1	3687(2)	7397(2)	1941(1)	71
O^2	2288(2)	5882(2)	-77(1)	88
C^1	881(3)	6674(2)	2534(1)	62
C^2	-527(4)	6374(3)	2812(1)	74
C^3	-1999(3)	6637(3)	2695(1)	79
C^4	-2090(3)	7177(3)	2301(1)	76
C^5	-696(3)	7459(3)	2018(1)	63
C^6	798(2)	7209(2)	2131(1)	50
C ⁷	2304(3)	7483(2)	1839(1)	52
C^8	1971(2)	7420(2)	1095(1)	44
C ⁹	1489(2)	5454(2)	1005(1)	50
C ¹⁰	1580(3)	5003(3)	616(1)	59
C ¹¹	2093(3)	6312(3)	273(1)	60
C ¹²	2337(2)	8155(3)	366(1)	58
C ¹³	2257(2)	8704(2)	746(1)	49
C^{14}	936(3)	4049(3)	1346(1)	70
C ¹⁵	2513(4)	10602(3)	844(1)	76

Атомні координати (×10⁴) та еквівалентні теплові параметри (×10³, Å²) неводневих атомів N-бензоїл-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.139д**

Атомні координати ($ imes 10^4$) та еквівалентні теплові параметри ($ imes 10^3$, \AA^2)	
неводневих атомів N-бензиліденацетил-3,5-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну 6.1 2	?9 ∂

Атом	x	у	Z	U _{екв}
N^1	6698(1)	2467(2)	103(1)	47
O^1	2825(1)	2377(2)	737(1)	74
O^2	8062(1)	918(2)	1039(1)	67
C^1	3715(2)	2456(3)	602(1)	50
C^2	4647(2)	2730(3)	1364(1)	51
C^3	5635(2)	2805(3)	1256(1)	46
C^4	5803(2)	2564(3)	307(1)	40
C^5	4858(2)	2390(3)	-485(1)	44
C^{6}	3894(2)	2315(3)	-321(1)	51
C ⁷	6558(2)	3147(4)	2061(1)	73
C^8	5041(2)	2240(3)	-1444(1)	59
C ⁹	7719(2)	2367(3)	673(1)	49
C^{10}	8353(2)	4020(3)	700(1)	47
C ¹¹	9377(2)	4043(3)	1114(1)	47
C^{12}	10125(1)	5570(3)	1214(1)	41
C ¹³	11193(2)	5239(3)	1579(1)	54
C^{14}	11923(2)	6626(4)	1675(2)	63
C ¹⁵	11607(2)	8373(4)	1414(1)	61
C^{16}	10543(2)	8729(3)	1052(1)	61
C^{17}	9812(2)	7347(3)	947(1)	49

Атом	X	У	Z	U _{ekb}
N^1	8400(1)	2867(1)	232(1)	44
O^1	5610(1)	3003(1)	419(1)	58
O^2	12561(2)	-98(1)	2022(1)	86
C^1	4125(2)	4277(1)	-1339(1)	47
C^2	2504(2)	4554(2)	-1645(1)	56
C^3	1532(2)	3733(2)	-2101(1)	61
C^4	2167(2)	2652(2)	-2261(1)	63
C^5	3794(2)	2364(1)	-1947(1)	51
C^{6}	4775(2)	3180(1)	-1476(1)	39
C^7	6538(2)	2905(2)	-1126(1)	49
C^8	6736(2)	2876(1)	-90(1)	43
C ⁹	9313(2)	2099(1)	648(1)	38
C^{10}	11027(2)	2492(1)	955(1)	45
C ¹¹	12064(2)	1754(2)	1401(1)	54
C ¹²	11594(2)	573(2)	1607(1)	58
C ¹³	9912(2)	193(2)	1290(1)	55
C^{14}	8811(2)	885(1)	831(1)	43
C ¹⁵	7111(2)	443(2)	514(1)	58
C^{16}	11518(2)	3721(2)	757(1)	64

Атомні координати ($\times 10^4$) та еквівалентні теплові параметри ($\times 10^3$, $Å^2$) неводневих атомів 3,5-диметил-N-фенілацетил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.130д**

Атом	X	у	Z	U _{ekb}
C^1	-0,1533(14)	0,6294(5)	0,560(4)	0,034(4)
H^1	-0,1907(14)	0,6807(5)	0,670(4)	0,034(4)
C^2	-0,098(16)	0,7041(9)	0,409(3)	0,034(4)
H^2	-0,1004(16)	0,8062(9)	0,403(3)	0,034(4)
C^3	-0,0597(13)	0,6263(7)	0,2248(19)	0,034(4)
H ³	-0,0250(13)	0,6775(7)	0,1087(19)	0,034(4)
C^4	-0,0357(11)	0,4842(7)	0,273(4)	0,034(4)
C^5	-0,0972(13)	0,4047(7)	0,405(3)	0,034(4)
H^5	-0,0948(13)	0,3025(7)	0,411(3)	0,034(4)
C^{6}	-0,1521(15)	0,4818(5)	0,558(4)	0,034(4)
H^6	-0,1866(15)	0,4307(5)	0,674(4)	0,034(4)
O ⁷	0,0174(10)	0,4331(15)	0,094(2)	0,031(5)
C ⁸	0,0841(10)	0,531(2)	0,006(2)	0,031(5)
H ^{8A}	0,0609(10)	0,601(2)	-0,121(2)	0,031(5)
H ^{8B}	0,1212(10)	0,461(2)	-0,071(2)	0,031(5)
C ⁹	0,1698(10)	0,561(3)	0,2147(11)	0,031(5)
O^{10}	0,1730(11)	0,537(2)	0,4411(12)	0,077(7)
N ¹¹	0,2407(12)	0,6541(17)	0,127(4)	0,055(3)
C^{12}	0,3103(15)	0,6186(5)	-0,005(5)	0,055(3)
C ¹³	0,3225(15)	0,7454(5)	-0,117(4)	0,055(3)
C ¹⁴	0,4192(16)	0,7233(7)	-0,277(4)	0,055(3)
H^{14}	0,4499(16)	0,8038(7)	-0,345(4)	0,055(3)
C ¹⁵	0,4485(14)	0,5783(4)	-0,349(3)	0,055(3)
C ¹⁶	0,4013(15)	0,4555(8)	-0,237(3)	0,055(3)
H^{16}	0,4181(15)	0,3609(8)	-0,285(3)	0,055(3)
C^{17}	0,3480(9)	0,4695(4)	-0,044(2)	0,055(3)
O ¹⁸	0,4963(11)	0,574(2)	-0,526(2)	0,055(3)
C ¹⁹	0,328(2)	0,8833(18)	0,007(4)	0,194(12)
H^{19A}	0,365(2)	0,9504(18)	-0,077(4)	0,194(12)
H^{19B}	0,259(2)	0,9001(18)	-0,044(4)	0,194(12)
H ^{19C}	0,344(2)	0,8946(18)	0,189(4)	0,194(12)
C^{20}	0,296(2)	0,333(2)	0,012(5)	0,194(12)
H^{20A}	0,322(2)	0,249(2)	-0,057(5)	0,194(12)
$\mathrm{H}^{20\mathrm{B}}$	0,312(2)	0,332(2)	0,196(5)	0,194(12)
H^{20C}	0,226(2)	0,335(2)	-0,037(5)	0,194(12)

Атомні координати ($\times 10^4$) та еквівалентні теплові параметри ($\times 10^3$, \mathring{A}^2) неводневих атомів 3,5-диметил-N-феноксіацетил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.1320**

додаток з

ІЧ спектри синтезованих сполук

Таблиця З.1

IЧ спектри продуктів реакції N-арилсульфоніл-п-хінонімінів з ароматичними амінами **6.153, 6.155, 6.157, 6.159, 6.161–6.163, 6.165, 6.166**

Cramm	V, CM ⁻¹			
Сполуки	C=O	C=N, C=C	NH (NH ₂)	SO_2
6.153a	1677	1579	3273, 3376	1171, 1336
6.1536	1679	1584	3282, 3391	1173, 1339
6.153в	1683	1580	3257, 3380	1177, 1351
6.153г	1686	1581	3273, 3359	1176, 1351
6.153д	1679	1583	3284, 3378	1169, 1339
6.155a	1661	1573	3265, 3364	1167, 1308
6.1556	1663	1605	3271, 3377	1170, 1312
6.157a	1648	1597, 1619	-	-
6.1576	1658	1573, 1612	-	-
6.159a	1684	1592, 1611	3257	1152, 1313
6.1596	1681	1590, 1609	3283	1159, 1308
6.159в	1686	1595, 1610	3254	1156, 1307
6.159г	1671	1598, 1615	3305	1166, 1319
6.161a	1660	1598	3267, 3402	1168, 1311
6.1616	1659	1595	3260, 3401	1169, 1312
6.161в	1660	1599	3278, 3400	1168 1309
6.161г	1659	1594	3277, 3402	1167, 1309
6.162a	1658	1555, 1591	3303	1166, 1323
6.1626	1665	1564, 1588	3304	1157, 1326
6.162в	1665	1564, 1591	3303	1157, 1328
6.162г	1667	1561, 1591	3305	1158, 1332
6.163	1653	1530, 1586	3287	
6.165a	_	_	3211, 3338, 3406	1177, 1346
6.1625	-	_	3268, 3380, 3468	1175, 1358
6.166	_	1602, 1613	3273, 3367	1179, 1366
6.1665	_	1597, 1625	3235, 3372	1165, 1338
6.166в		1626	3244, 3343	1170, 1338

IЧ спектри продуктів реакції N-арилсульфоніл-п-хінонімінів з HN₃ 6.181, 6.182, 6.184, VI, 6.228, 6.192–6.194, 6.196–6.199, 6.201, 6.202, 6.204, 6.206, 6.207, 6.209, 6.210, 6.212, 6.213, 6.215, 6.217

Сполуки	υ, cm ⁻¹			
	N ₃	C=O, C=N, C=C	SO_2	NH(NH ₂), OH
6.181a	2132, 1240, 2193, 1327		1172, 1375	3288, 3435
6.1816	2138, 1331	_	1165, 1362	3253, 3428
6.182a	_	1679, 1581, 1618	1153, 1365	3335, 3440
6.184 a	2120, 1283, 1261	-	1157, 1325	3259, 3415
6.1846	2158, 1265, 1312	_	1170, 1347	3456, 3540
6.185a	2148, 1262, 1318	1690, 1581, 1630	1162, 1358	_
6.1856	2162, 1256, 1305	1690, 1576, 1630	1160, 1353	—
6.228a	2140, 1293, 2110, 1332	1700, 1573, 1621	1165, 1392	—
6.2286	2147. 1287, 1322	1680, 1560, 1600	1160, 1382	_
6.192a	2150, 1269	1698	1179, 1354	3231
6.1926	2140, 1270	1695	1163, 1358	3241
6.193a	2156, 1232	1678, 1583, 1605	1169, 1352	_
6.1936	2143, 1263	1675, 1580, 1608	1173, 1362	_
6.194a	2133, 1231	1675, 1570	1168, 1345	_
6.196a	2152, 1240, 2127, 1322	_	1168, 1352	3281, 3467
6.1965	2143, 1242	_	1165, 1320	3268, 3381
6.1976	2112, 1260, 2159, 1318	1663, 1550, 1640	1160, 1352	_
6.1986	2130, 1280, 1377		1160, 1323	3278, 3461
6.199a	2121, 1229, 2170, 1387	1669, 1565, 1625	1160, 1331	_
6.1996	2131, 1229, 2173, 1380	1661, 1549, 1618	1160, 1331	_
6.201a	2130, 1220, 2173	_	1163, 1322	3387, 3438
6.2016	2120, 1221	_	1158, 1327	3270, 3493
6.192a	2118, 1258, 1381	1667, 1552, 1621	1162, 1330	_
6.2026	2130, 1230	1671, 1570, 1627	1162, 1331	_
6.204a	2120, 1248, 1318	1685, 1620	1168, 1340	3258
6.2046	2129, 1241	1683, 1611	1150, 1341	3220
6.206a	2140, 1380		1168, 1351	3262
6.2066	2140, 1380		1170, 1349	3241

6.207a	2132, 1230, 1365	1587	1171, 1345	-
6.2076	2152, 1220, 1310	1580	1161, 1338	-
6.209a	2128, 1232	1580	1175, 1349	3245
6.2096	2119, 1240	1593	1167, 1350	3218
6.209в	2113. 1231, 2150	1587	1150, 1355	3218
6.210a	2140, 1241		1154, 1348	3232
6.2106	2113, 2150, 1231		1150, 1355	3218
6.212a	2129, 1237, 2183, 1362		1165, 1320	3260, 3487
6.213a	-	1680, 1593, 1635	1153, 1364	3410, 3287, 333
6.2136	-	1685, 1593, 1628	1155, 1362	3408, 3287, 331
6.215a	2128, 1290, 2145, 1390	1674, 1597	1157, 1314	
6.2156	2143, 1280	1668, 1592	1165, 1363	
6.217a	2142, 1274	1676, 1587	1162, 1362	
6.2176	2141, 1260	1666, 1590	1163, 1360	

ДОДАТОК И Мас-спектри

Таблиця И.1

Основні дані приєднання атомів Гідрогену до молекулярного іону в мас-спектрах хінонімінів **6.322а–н, 6.328а–п, 6.329а–м**

Сполуки	Енергія	Наявність піків іонів [M] ^{+•} , [M+1] ⁺ , [M+2] ^{+•} та їх інтенсивність, % від максимального		
Сполуки	електронів, еВ	$[M]^{+\bullet}$	[M+1] ⁺	$[M+2]^{+\bullet}$
(2270	12	Немає	Немає	47.5
0.32/a	70	Немає	Немає	1.5
(2275	12	2.7	Немає	100.0
0.3270	70	Немає	Немає	7.0
(227	12	2.9	Немає	66.9
0.32/B	70	Немає	Немає	4.8
(225	12	7.4	Немає	77.2
6.3 27Г	70	2.7	Немає	3.0
(225	12	Немає	Немає	45.3
6.327д	70	Немає	Немає	2.1
())=	12	Немає	Немає	2.2
6.327e	70	Немає	Немає	0.6
6.327ж	20	0.4	Немає	0.15
6.3273	12	6.0	Немає	95.0
	70	0.8	Немає	1.3
(225	12	0.1	0.5	0.5
6.327и	70	Немає	Немає	Немає
	12	8.3	38.9	< 1.0
6.327к	70	1.3	4.7	< 1.0
	12	< 1.0	2.6	< 0.1
6.327л	70	0.03	0.2	< 0.01
(225	12	Немає	0.3	0.5
6.327м	70	Немає	Немає	0.5
())=	12	Немає	0.1	3.9
6.327н	70	Немає	Немає	0.4
6.328a	70	5.6	Немає	3.8
6.3286	70	15.6	Немає	1.6
6.328в	70	4.8	Немає	6.4
6.328г	70	11.7	Немає	2.9
	20	2.6	Немає	0.5
6.328д	70	13.2	Немає	9.7
()))	20	2.1	Немає	6.9
6. 5 28e	70	1.3	Немає	2.9

6 378.00	20	< 1.0	Немає	1.5
0.520Ж	70	1.5	Немає	1.2
(2292	12	5.8	Немає	3.8
0.3203	70	3.3	Немає	1.2
(229	12	0.3	Немає	98.2
0.3284	70	0.4	Немає	23.6
(229	12	Немає	Немає	20.1
0.3286	70	6.6	Немає	6.3
(229-	12	2.9	Немає	6.2
0.328,1	70	< 1.0	Немає	0.6
(229	12	3.5	Немає	21.8
0.328M	70	Немає	Немає	Немає
(229	12	0.1	10.8	9.5
0.328H	70	0.5	3.8	3.3
(228.	12	2.5	9.2	8.3
0.3280	70	1.1	3.4	2.8
(229-	12	0.6	3.7	2.5
0.32811	70	0.4	2.3	1.3
6.329a	70	31.2	Немає	Немає
6.3296	70	4.6	Немає	Немає
6 320p	20	2.5	Немає	0.8
0.329B	70	2.8	Немає	1.3
6.329г	20	5.1	Немає	1.1
	70	4.9	Немає	0.5
6.329д	20	5.8	Немає	3.7
	70	3.4	Немає	1.5
6 3200	12	Немає	Немає	Немає
0.5296	70	Немає	Немає	Немає
6 320.00	12	1.1	Немає	6.2
0.327Ж	70	3.5	Немає	2.2
6 3202	12	5.0	Немає	5.0
0.3293	70	6.2	Немає	3.0
6 32011	12	4.8	Немає	4.1
0.3294	70	0.3	Немає	0.9
6 32010	12	2.5	Немає	0.9
0.329K	70	0.4	Немає	0.3
6 3 2 0	20	Немає	3.1	Немає
0.329,1	70	Немає	0.7	Немає
6 220	20	Немає	2.3	Немає
6.329м	70	Немає	0.9	Немає

Таблиця И.2

Мас-спектри електронного удару хінонімінів 6.327-6.329

- **6.327a** (12 eB), m/z (I, %): 388 (47.5), 247 (100.0), 157 (30.3), 141 (27.9), 108 (11.0), 107 (7.3), 93 (19.5), 77 (24.0).
- **6.327a** (70 eB), m/z (I, %): 388 (1.5), 247 (15.0), 157 (6.5), 141 (16.0), 108 (8.0), 107 (3.5), 93 (22.0), 77 (100.0).
- **6.3276** (12 eB), m/z (I, %): 416 (100.0), 414 (2.7) M^{+•}, 350 (4.4), 263 (12.7), 262 (46.9), 261 (99.5), 200 (5.2), 196 (4.4), 195 (7.4), 156 (7.1), 155 (16.2), 139 (57.1), 124 (16.2), 108 (8.9), 107 (83.2), 106 (2.2), 92 (20.4), 91 (5.5).
- **6.3276** (70 eB), m/z (I, %): 416 (7.0), 261 (28.6), 157 (2,0), 156 (3.8), 155 (36.4), 108 (4.8), 107 (47.3), 106 (2.3), 92 (11.6), 91 (100.0), 80 (9.5), 79 (5.3), 77 (3.5), 65 (26.6).
- **6.327в** (12 eB), m/z (I, %): 460 (13.3), 458 (49.5), 456 (66.9), 454 (2.9) M^{+•}, 392 (2.3), 390 (2.6), 284 (13.2), 283 (39.2), 282 (33.6), 281 (100.0), 220 (4.0), 218 (1.8), 217 (3.4), 216 (6.2), 215 (5.7), 178 (2.1), 177 (6.0), 176 (6.4), 175 (14.9), 159 (33.5), 114 (12.2), 113 (2.6), 112 (37.4), 108 (5.7), 107 (81.4).
- **6.327в** (70 eB), m/z (I, %): 458 (3.6), 456 (4.8), 284 (3.0), 283 (15.1), 282 (8.7), 281 (38.5), 216 (1.3), 178 (1.6), 177 (16.3), 176 (4.8), 175 (43.6), 159 (14.1), 114 (9.8), 113 (32.6), 112 (28.7), 111 (100.0), 108 (8.8), 107 (87.4), 106 (3.4), 80 (18.2), 79 (13.1), 77 (14.9), 76 (11.7), 75 (45.2), 64 (14.5).
- 6.327Γ (12 eB), m/z (I, %): 426 (1.3), 424 (32.6), 422 (77.2), 420 (7.4) M^{+•}, 388 (3.6), 387 (1.6), 285 (2.4), 284 (10.0), 283 (39.9), 282 (31.0), 281 (100.0), 280 (3.9), 247 (4.4), 143 (12.5), 142 (9.7), 141 (58.5), 140 (1.1), 139 (3.2), 107 (1.8), 78 (17.0), 77 (6.5).
- **6.327**Γ (70 eB), m/z (I, %): 424 (1.2), 422 (3.0), 420 (2.7) M^{+•}, 295 (1.1), 284 (1.3), 283 (4.8), 282 (3.0), 281 (12.2), 247 (1.3), 144 (1.0), 143 (7.4), 142 (4.8), 141 (46.1), 107 (1.4), 78 (13.7), 77 (100.0), 51 (30.3).
- **6.327**д (12 eB), m/z (I, %): 452 (22.0), 450 (45.3), 416 (11.8), 299 (6.3), 298 (19.2), 297 (28.1), 296 (49.9), 295 (56.9), 294 (1.9), 263 (3.1), 262 (7.0), 261 (15.0), 157 (2.1), 156 (5.8), 155 (14.0), 143 (34.2), 142 (8.2), 141 (100.0), 140 (4.6), 139 (59.6), 124 (26.9), 108 (2.9), 107 (18.0), 92 (46.5), 91 (7.9).
- **6.327**д (70 eB), m/z (I, %): 452 (1.1), 450 (2.1), 299 (1.1), 298 (1.8), 297 (5.4), 296 (3.5), 295 (9.9), 157 (1.7), 156 (3.3), 155 (32.8), 142 (16.2), 141 (21.5), 139 (5.2), 108 (2.7), 107 (6.1), 106 (2.9), 92 (13.1), 91 (100.0).
- 6.327e (12 eB), m/z (I, %): 494 (1.4), 492 (2.8), 490 (2.2), 456 (16.0), 319 (1.1), 318 (4.5), 317 (1.9), 316 (2.8), 315 (2.2), 178 (2.0), 177 (3.5), 176 (4.8), 175 (6.7), 161 (12.0), 159 (28.0), 144 (14.1), 143 (3.3), 141 (7.3), 114 (34.8), 113 (7.4), 112 (100.0), 107 (37.3).

- 6.327e (70 eB), m/z (I, %): 492 (0.5), 490 (0.6), 460 (1.0), 458 (2.6), 456 (3.4), 317 (2.2), 315 (3.2), 284 (2.0), 283 (9.6), 282 (5.9), 281 (26.3), 178 (1.6), 177 (18.5), 176 (4.6), 175 (47.4), 143 (3.1), 141 (7.8), 140 (1.1), 114 (7.7), 113 (32.3), 112 (21.6), 111 (100.0), 108 (4.6), 107 (50.0), 106 (2.6), 80 (11.8), 79 (11.1), 77 (10.9), 76 (10.1), 75 (40.9).
- **6.327ж** (20 eB), m/z (I, %): 546 (< 1.0), 544 (< 1.0), 542 (< 1.0) M^{+•}, 468 (1.2), 466 (1.3), 464 (< 1.0), 388 (3.4), 386 (2.0), 327 (2.1), 325 (2.2), 248 (2.4), 247 (14.4), 141 (39.1), 78 (8.4), 77 (100.0).
- 6.3273 (12 eB), m/z (I, %): 620 (9.8), 618 (40.5), 616 (98.5), 614 (100.0), 612 (43.8), 610 (1.8) M^{+•}, 540 (3.5), 538 (16.4), 536 (33.9), 534 (21.5), 532 (4.7), 460 (1.2), 458 (2.8), 456 (4.9), 454 (2.5), 444 (3.9), 443 (18.3), 442 (16.3), 441 (72.3), 440 (19.6), 439 (98.1), 438 (9.6), 437 (46.2), 364 (1.8), 363 (9.4), 362 (6.8), 361 (28.2), 360 (5.6), 359 (22.8), 284 (1.1), 283 (1.8), 282 (1.6), 281 (3.7), 187 (2.3), 185 (1.3), 183 (< 1.0), 177 (19.7), 175 (60.4), 114 (2.2), 113 (< 1.0), 112 (4.5), 111 (1.4), 80 (6.3).
- **6.3273** (70 eB), m/z (I, %): 620 (< 1.0), 618 (< 1.0), 616 (2.0), 614 (2.0), 612 (0.8), 610 (< 1.0) M^{+•}, 443 (1.4), 441 (5.3), 439 (7.8), 437 (3.4), 363 (< 1.0), 361 (1.2), 359 (1.0), 187 (< 1.0), 185 (1.4), 183 (1.8), 177 (18.6), 175 (48.9), 158 (1.1), 156 (1.4), 114 (3.7), 113 (31.6), 112 (14.4), 111 (100.0), 108 (2.2), 107 (1.2), 80 (17.4), 79 (7.0).
- **6.327и** (12 eB), m/z (I, %): 568 (0.05), 567 (0.05), 566 (0.1), 565 (0.1), 564 (0.2), 563 (0.2), 562 (0.3), 561 (0.7), 560 (0.8), 559 (0.6), 558 (0.5), 557 (0.5), 556 (0.1) M^{+•}, 498 (0.1), 496 (0.5), 494 (0.5), 492 (0.1), 390 (2.6), 389 (3.3), 388 (13.7), 387 (11.5), 386 (51.7), 385 (22.8), 384 (100.0), 383 (19.8), 382 (73.4), 381 (3.3), 353 (26.1), 352 (24.7), 351 (68.3), 350 (20.9), 349 (69.7), 348 (2.5), 347 (2.1), 178 (4.7), 177 (35.8), 176 (11.0), 175 (72.5), 161 (16.0), 159 (39.9), 144 (13.1), 114 (9.6), 113 (4.0), 112 (28.7), 111 (6.0).
- **6.327и** (70 eB), m/z (I, %): 388 (1.9), 386 (3.6), 384 (2.8), 382 (1.2), 353 (6.0), 351 (16.1), 349 (15.9), 347 (1.2), 178 (2.4), 177 (30.4), 176 (6.2), 175 (73.8), 159 (6.2), 144 (1.5), 114 (5.2), 113 (33.4), 112 (14.9), 111 (100.0), 91 (15.0).
- **6.327** κ (12 eB), m/z (I, %): 628 (4.1), 627 (17.7), 626 (9.3), 625 (38.9), 624 (8.3), 623 (34.2), 622 (4.6), 621 (17.9), 620 (< 1.0) M^{+•}, 548 (55.1), 546 (100.0), 544 (53.3), 542 (< 1.0), 468 (< 1.0), 466 (4.5), 465 (17.5), 464 (3.9), 463 (10.1), 409 (< 1.0), 408 (12.3), 407 (47.9), 406 (21.1), 405 (76.4), 404 (10.2), 403 (59.2), 401 (< 1.0), 388 (6.4), 247 (5.7), 160 (5.9), 158 (2.8).
- **6.327** κ (70 eB), m/z (I, %): 628 (< 1.0), 627 (2.5), 626 (1.2), 625 (5.2), 624 (1.3), 623 (4.7), 622 (< 1.0), 621 (1.9), 620 (< 1.0) M^{+•}, 548 (18.8), 546 (37.7), 544 (18.7), 542 (2.1), 468 (2.1), 466 (6.8), 465 (30.6), 464 (6.7), 463 (29.0), 409 (3.6), 408 (8.3), 407 (53.7), 406 (17.8), 405 (100.0), 404 (8.5), 403 (52.3), 401 (1.1), 326 (1.3), 325 (2.8), 324 (1.2), 323 (2.9), 268 (< 1.0), 267 (7.5), 266 (1.5), 265 (13.1),

264 (1.3), 263 (7.4), 187 (1.5), 186 (1.5), 185 (5.5), 184 (1.2), 183 (3.2), 160 (4.4), 158 (2.4), 141 (12.7), 107 (1.2).

- **6.327**л (12 eB), m/z (I, %): 656 (< 1.0), 655 (1.2), 654 (< 1.0), 653 (2.6), 652 (< 1.0), 651 (2.7), 650 (< 1.0), 649 (1.2), 648 (< 1.0) М^{+•}, 576 (58.0), 574 (100.0), 572 (53.1), 570 (6.4), 499 (< 1.0), 497 (1.1), 496 (1.2), 495 (2.4), 494 (5.3), 493 (11.5), 492 (4.2), 491 (11.1), 423 (2.6), 422 (6.4), 421 (34.8), 420 (14.1), 419 (64.4), 418 (7.2), 417 (29.9), 267 (< 1.0), 266 (1.2), 265 (< 1.0), 264 (< 1.0), 263 (< 1.0), 247 (2.1), 160 (< 1.0), 159 (1.3), 158 (< 1.0), 157 (1.2), 155 (53.3).
- **6.327**л (70 eB), m/z (I, %): 656 (< 1.0), 655 (< 1.0), 654 (< 1.0), 653 (< 1.0), 652 (< 1.0), 651 (< 1.0), 650 (< 1.0), 649 (< 1.0), 648 (< 1.0) M^{+•}, 576 (1.9), 574 (3.1), 572 (1.7), 570 (< 1.0), 423 (< 1.0), 422 (< 1.0), 421 (4.1), 420 (1.4), 419 (7.7), 418 (< 1.0), 417 (4.0), 267 (< 1.0), 266 (< 1.0), 265 (1.2), 264 (< 1.0), 263 (< 1.0), 160 (1.3), 159 (< 1.0), 158 (< 1.0), 157 (2.7), 155 (55.9, 91 (100.0).
- **6.327м** (12 eB), m/z (I, %): 560 (0.36), 559 (0.15), 558 (0.56), 557 (0.20), 556 (0.52), 555 (0,31), 554 (0.83), 553 (0.33), 552 (0.63), 551 (0.10), 523 (0.83), 521 (0.40), 519 (0.53), 517 (0.78), 494 (0.57), 492 (0.77), 490 (0.19), 488 (0.38), 486 (0.67), 405 (0.09), 403 (0.45), 401 (0.34), 399 (0.41), 397 (0.17), 395 (0.21), 156 (1.68), 155 (1.75), 126 (39.7), 126 (39.70), 92 (4.27), 91 (2.94), 43 (100.0).
- **6.327м** (70 eB), m/z (I, %): 558 (0.09), 556 (0.61), 554 (0.75), 552 (0,50), 403 (0.30), 402 (0.34), 401 (1.16), 400 (0.50), 399 (2.60), 398 (0.48), 397 (1.87), 251 (0.24), 249 (0.20), 247 (0.53), 245 (1.05), 243 (0.70), 156 (1.95), 155 (18.65), 92 (3.94), 91 (30.29), 44 (100.0).
- **6.327н** (12 eB), m/z (I, %): 600 (0.4), 599 (0.01), 598 (1.3), 597 (0.05), 596 (2.9), 595 (0.1), 594 (3.9), 593 (0.05), 592 (0.7), 563 (1.0), 561 (4.6), 559 (11.9), 557 (17.5), 555 (10.3), 425 (0.9), 424 (0.7), 423 (4.1), 422 (1.9), 421 (10.7), 420 (4.2), 419 (15.4), 418 (1.7), 417 (9.5), 249 (0.9), 247 (3.1), 245 (6.4), 243 (4.4), 216 (1.0), 214 (0.8), 212 (5.4), 210 (8.5), 178 (2.7), 177 (37.1), 176 (6.8), 175 (100.0), 114 (2.2), 113 (1.9), 112 (4.5), 111 (5.2).
- **6.327н** (70 eB), m/z (I, %): 594 (0.37), 563 (0.15), 561 (0.58), 559 (1.6), 557 (1.9), 555 (1.49), 425 (0.25), 424 (0.28), 423 (1.44), 422 (0.76), 421 (3.52), 420 (1.13), 419 (5.60), 418 (0.76), 417 (3.00), 216 (0.58), 214 (0.25), 212 (0.77), 210 (0.89), 178 (1.69), 177 (21.7), 176 (4.87), 175 (59.06), 114 (3.20), 113 (32.55), 112 (9.85), 111 (100.0), 75 (36.97).
- 6.328a (70 eB), m/z (6.327, %): 299 (3), 297 (5.6), 295 (5.6) M^{+•}, 261 (7.0), 260 (12.5), 249 (4.2), 171 (11.1), 155 (58.3), 149 (12.5), 142 (9.7), 139 (5.6), 134 (5.6), 108 (20.8), 107 (8.3), 92 (18.1), 91 (100.0), 89 (8.3), 65 (26.4), 63 (9.7), 52 (9.7), 51 (9.7).
- **6.3286** (70 eB), m/z (I, %): 321 (1.5), 319 (2.6), 317 (11.7), 315 (15.6) M^{+•}, 280 (2.6), 253 (2.6), 251 (3.9), 177 (24.7), 175 (67.5), 144 (2.6), 142 (9.1), 113 (28.6), 111 (100.0), 75 (41.5), 57 (9.1), 52 (18.2), 51 (18.2), 50 (23.4), 40 (11.7).

6.328^B (70 eB), m/z (6.327, %): 321 (4.8), 319 (5.7), 317 (9.5), 315 (4.8) M^{+●}, 280 (3.8), 261 (9.5), 245 (7.8), 178 (17.1), 176 (21.9), 155 (44.8), 149 (21.0), 141 (47.6), 108 (17.1), 105 (10.5), 92 (17.1), 91 (91.5), 78 (22.9), 77 (100.0), 65 (26.7), 51 (34.3), 40 (47.6), 36 (44.8).

- **6.328**Γ (70 eB), m/z (I, %): 335 (2.2), 333 (2.2), 331 (10.5), 329 (11.7) M^{+•}, 269 (1.1), 267 (2.8), 265 (5.0), 178 (3.9), 176 (6.7), 157 (8.9), 156 (8.9), 155 (74.4), 92 (13.9), 91 (100.0), 77 (7.2), 65 (26.6), 43 (6.1), 41 (6.1), 39 (6.7), 36 (5.6).
- **6.328**д (20 eB), m/z (I, %): 409 (< 1.0), 407 (3.9), 405 (5.7), 403 (2.6) M^{+•}, 326 (1.8), 324 (1.9), 268 (1.7), 266 (3.6), 264 (1.9), 262 (< 1.0), 142 (7.0), 141 (91.5), 78 (7.1), 77 (100.0).
- **6.328**д (70 eB), m/z (I, %): 409 (14.2), 407 (35.5), 405 (36.1), 403 (13.2) M^{+•}, 326 (1.8), 324 (1.7), 268 (21.3), 266 (44.9), 264 (24.4), 262 (1.1), 241 (1.2), 239 (2.0), 237 (1.6), 188 (1.7), 187 (3.1), 186 (6.6), 185 (4.1), 184 (4.6), 142 (5.3), 141 (44.5), 109 (2.4), 108 (1.6), 107 (2.0), 106 (4.2), 78 (14.7), 77 (100.0).
- 6.328e (20 eB), m/z (I, %): 423 (8.6), 421 (19.2), 419 (11.1), 417 (2.1) M^{+•}, 357 (1.4), 355 (1.9), 353 (1.4), 340 (3.9), 338 (3.4), 266 (32.1), 264 (19.4), 262 (< 1.0), 188 (1.6), 187 (4.3), 186 (2.5), 185 (3.6), 184 (1.5), 156 (8.6), 155 (8.6), 153 (92.7), 133 (1.2), 132 (1.4), 131 (1.8), 92 (13.9), 91 (100.0).
- **6.328e** (70 eB), m/z (I, %): 423 (3.1), 421 (6.3), 419 (5.5), 417 (1.3) M^{+•}, 357 (< 1.0), 355 (1.6), 353 (< 1.0), 340 (2.1), 338 (1.9), 268 (6.6), 266 (14.2), 264 (8.1), 261 (< 1.0), 187 (1.6), 186 (1.7), 185 (1.5), 184 (1.5), 156 (7.8), 155 (64.2), 132 (4.3), 131 (1.4), 130 (4.6), 107 (2.0), 106 (2.7), 92 (11.5), 91 (100.0).
- **6.328ж** (20 eB), m/z (I, %): 445 (1.4), 443 (4.5), 441 (6.1), 439 (3.5), 437 (< 1.0) М^{+•}, 379 (< 1.0), 377 (< 1.0), 375 (1.1), 373 (< 1.0), 362 (< 1.0), 360 (1.3), 358 (1.0), 268 (16.0), 266 (33.4), 264 (17.6), 241 (1.0, 239 (2.0), 237 (1.2), 188 (1.6), 187 (2.7), 186 (3.2), 185 (3.8), 184 (2.1), 177 (13.2), 175 (39.3), 133 (1.6), 132 (1.3), 131 (2.7), 130 (1.5), 113 (22.7), 111 (69.4), 107 (1.3), 106 (3.6), 45 (100.0).
- **6.328ж** (70 eB), m/z (I, %): 445 (< 1.0), 443 (1.5), 441 (3.8), 439 (4.2), 437 (1.5) М^{+•}, 379 (< 1.0), 377 (1.4), 375 (1.5), 373 (1.1), 362 (1.2), 360 (3.0), 358 (2.7), 268 (< 1.0), 266 (2.0), 264 (1.1), 187 (1.1), 185 (1.0), 177 (21.5), 175 (58.9), 132 (4.9), 131 (2.4), 130 (6.0), 129 (2.4), 113 (28.8), 111 (100.0), 106 (1.6).
- **6.328**³ (12 eB), m/z (I, %): 357 (0.4), 355 (1.0), 353 (5.2), 351 (9.6), 349 (5.8) M^{+•}, 318 (3.9), 316 (17.7), 314 (24.7), 212 (0.1), 210 (0.6), 178 (0.3), 176 (0.3), 174 (0.2), 141 (100.0), 77 (5.7).
- **6.328**³ (70 eB), m/z (I, %): 357 (0.1), 355 (0.3), 353 (2.5), 351 (4.5), 349 (3.3) M^{+•}, 318 (1.4), 316 (6.8), 314 (9.7), 214 (0.3), 213 (0.1), 212 (0.8), 211 (0.2), 210 (1.0), 209 (0.1), 208 (0.2), 178 (0.1), 176 (0.1), 174 (0.2), 143 (5.0), 142 (7.2), 141 (100.0), 87 (6.3), 77 (94.3).

- **6.328и** (12 eB), m/z (I, %): 371 (5.3), 369 (35.4), 367 (100.0), 365 (98.5), 363 (0.3) М^{+•}, 216 (1.2), 215 (2.3), 214 (14.1), 213 (7.0), 212 (41.1), 211 (8.5), 210 (42.0), 209 (2.0), 157 (1.5), 156 (7.7), 155 (15.5), 139 (1.5), 124 (3.8), 92 (6.6), 91 (1.1).
- **6.328и** (70 eB), m/z (I, %): 371 (1.2), 369 (8.7), 367 (23.6), 365 (24.0), 363 (0.4) М^{+•}, 216 (2.5), 215 (2.0), 214 (22.5), 213 (7.0), 212 (70.0), 211 (8.0), 210 (73,1), 187 (1.5), 186 (2.1), 185 (4.6), 184 (6.0), 183 (5.5), 182 (5.7), 179 (0.1), 178 (1.4), 177 (1.7), 176 (3.8), 175 (1.9), 174 (3.6), 157 (2.5), 156 (8.4), 155 (29.4), 150 (1.4), 149 (2.5), 148 (3.8), 147 (3.9), 146 (3.3), 142 (0.6), 140 (2.6), 139 (5.8), 114 (6.2), 113 (2.5), 112 (4.9), 110 (3.7), 108 (2.3), 107 (2.7), 93 (2.9), 92 (41.4), 91 (100.0).
- **6.328**κ (12 eB), m/z (I, %): 393 (0.5), 391 (2.9), 389 (10.7), 387 (20.1), 385 (15.4) [M+2]^{+•}, 354 (1.7), 313 (6.0), 264 (3.9), 240 (1.6), 239 (7.1), 236 (5.2), 216 (4.6), 215 (4.4), 214 (33.2), 213 (13.9), 212 (97.6), 211 (16.5), 210 (100.0), 178 (2.4), 177 (5.8), 176 (5.7), 175 (12.8), 174 (3.3), 159 (15.3), 147 (4.5), 146 (5.8), 145 (1.1), 144 (6.6), 131 (5.6), 114 (10.0), 113 (14.6), 112 (18.7), 111 (37.2), 108 (5.5), 98 (9.3), 95 (5.7), 87 (6.6).
- 6.328κ (70 eB), m/z (I, %): 393 (0.01), 391 (0.1), 389 (4.3), 387 (10.8), 385 (13.4), 383 (6.6) M^{+•}, 354 (0.5), 352 (4.3), 350 (11.6), 348 (11.3), 214 (1.2), 212 (3.6), 210 (3.8), 178 (2.3), 177 (37.3), 176 (7.6), 175 (100.0).
- **6.328**л (12 eB), m/z (I, %): 489 (3.9), 487 (11.4), 485 (12.7), 483 (5.0), 481 (1.0) М^{+•}, 408 (1.9), 407 (3.4), 406 (23.2), 405 (6.5), 404 (42.6), 403 (3.6), 402 (20.4), 348 (2.2), 347 (3.3), 346 (5.8), 345 (6.8), 344 (6.7), 343 (6.2), 342 (2.2), 341 (1.9), 266 (< 1.0), 264 (1.2), 262 (< 1.0), 141 (100.0), 77 (2.1).
- **6.328**л (70 eB), m/z (I, %): 489 (< 1.0), 487 (1.9), 485 (2.1), 483 (3.1), 481 (< 1.0), M^{+•}, 406 (1.1), 405 (1.1), 404 (7.1), 402 (3.0), 348 (2.1), 347 (2.8), 346 (6.8), 345 (6.9), 344 (6.4), 343 (6.9), 342 (2.4), 341 (2.4), 321 (< 1.0), 319 (1.6), 317 (1.6), 315 (1.3), 313 (< 1.0), 265 (1.4), 264 (1.7), 263 (< 1.0), 262 (< 1.0), 141 (45.6), 133 (13.9), 132 (2.6), 131 (13.9), 130 (2.9), 129 (2.5), 78 (8.4), 77 (100.0).
- **6.328**м (12 eB), m/z (I, %): 525 (2.2), 523 (13.9), 521 (24.9), 519 (26.8), 517 (10.9), 515 (1.2) M^{+•}, 459 (< 1.0), 457 (< 1.0), 455 (1.7), 453 (1.1), 451 (1.5), 443 (1.5), 442 (10.1), 441 (8.6), 440 (44.5), 439 (8.4), 438 (52.9), 437 (5.6), 436 (26.3), 348 (8.0), 347 (19.6), 346 (21.2), 345 (38.1), 344 (19.3), 343 (43.5), 342 (7.3), 341 (11.1), 321 (< 1.0), 319 (< 1.0), 317 (2.2), 315 (2.1), 313 (1.0), 267 (3.1), 266 (4.4), 265 (4.4), 264 (6.6), 263 (1.7), 262 (2.1), 177 (36.2), 175 (100.0), 113 (1.4), 111 (4.3).
- **6.328м** (70 eB), m/z (I, %): 349 (< 1.0), 348 (1.6), 347 (18.5), 346 (4.3), 345 (51.7), 344 (5.6), 343 (54.5), 342 (1.7), 341 (18.6), 321 (< 1.0), 319 (3.8), 317 (11.7), 315 (11.5), 313 (4.1), 267 (1.3), 265 (2.3), 263 (2.1), 177 (< 1.0), 175 (1.7), 133 (94.1), 132 (3.0), 131 (100.0), 130 (1.1), 129 (14.8), 113 (3.2), 111 (3.7).
- **6.328н** (12 eB), m/z (I, %): 393 (0.2), 392 (0.1), 391 (1.3), 390 (1.1), 389 (5.4), 388 (5.4), 387 (10.3), 386 (10.8), 385 (7.5), 384 (8.3), 383 (0.1) М^{+•}, 354 (1.1), 352 (8.4), 350 (24.9), 348 (24.0), 252 (0.2), 250 (1.1), 248 (5.1), 246 (10.9), 244 (8.2), 212

(0.08), 210 (0.31), 208 (0.41), 179 (0.08), 177 (0.03), 175 (0.05), 113 (0.04), 111 (0.05), 141 (100.0), 124 (0.09), 122 (0.16), 77 (4.7).

- **6.328н** (70 eB), m/z (I, %): 393 (0.3), 392 (0.1), 391 (0.5), 390 (0.4), 389 (1.7), 388 (1.9), 387 (3.8), 386 (3.8), 385 (2.9), 384 (3.5), 383 (0.4) М^{+•}, 354 (0.5), 352 (3.1), 350 (7.7), 348 (7.5), 252 (0.6), 250 (1.8), 248 (6.3), 246 (12.7), 244 (9.7), 212 (0.9), 210 (1.9), 208 (2.0), 179 (1.3), 177 (0.3), 175 (0.4), 152 (1.1), 150 (3.4), 148 (5.3), 141 (36.5), 113 (0.7), 111 (3.6), 124 (1.0), 122 (3.0), 120 (4.4), 77 (100.0).
- 6.3280 (12 eB), m/z (I, %): 407 (1.3), 406 (0.1), 405 (2.6), 404 (1.0), 403 (6.3), 402 (4.6), 401 (11.0), 400 (9.2), 399 (8.9), 398 (7.0), 397 (2.2) M^{+•}, 368 (1.4), 366 (3.5), 364 (6.0), 362 (5.7), 252 (1.3), 250 (2.9), 248 (8.6), 246 (15.3), 244 (12.4), 212 (1.6), 210 (1.7), 208 (2.1), 179 (1.1), 177 (1.2), 175 (1.3), 155 (100.0), 152 (1.8), 150 (1.7), 148 (1.4), 124 (1.2), 127 (1.3), 120 (1.5), 91 (9.6).
- 6.3280 (70 eB), m/z (I, %): 407 (0.03), 406 (0.04), 405 (0.3), 404 (0.4), 403 (1.5), 402 (1.7), 401 (3.4), 400 (3.4), 399 (3.3), 398 (2.6), 397 (0.8) M^{+•}, 368 (2.6), 366 (1.8), 364 (1.3), 362 (3.1), 252 (3.1), 250 (3.6), 248 (1.6), 246 (5.3), 244 (4.3), 212 (2.8), 210 (2.6), 208 (4.8), 179 (1.5), 177 (3.4), 175 (3.7), 155 (34.0), 152 (3.7), 150 (5.8), 148 (5.2), 124 (4.1), 122 (4.9), 120 (8.1), 91 (100.0).
- 6.328π (12 eB), m/z (I, %): 429 (0.01), 428 (0.1), 427 (0.2), 426 (0.2), 425 (0.9), 424 (0.4), 423 (1.9), 422 (1.1), 421 (3.1), 420 (3.7) 419 (2.1), 418 (1.9), 417 (0.5) M^{+•}, 388 (2.1), 386 (8.6), 384 (16.4), 382 (12.3), 248 (4.1), 246 (8.6), 244 (6.8), 212 (1.5), 210 (4.3), 208 (4.5), 179 (1.8), 177 (46.5), 175 (100.0), 113 (5.6), 111 (16.8).
- 6.328π (70 eB), m/z (I, %): 429 (0.02), 428 (0.05), 427 (0.1), 426 (0.1), 425 (0.2), 424 (0.3), 423 (1.1), 422 (1.0), 421 (1.7), 420 (2.3), 419 (1.1), 418 (1.2), 417 (0.3) M^{+•}, 386 (4.0), 384 (7.4), 382 (5.4), 248 (4.3), 146 (9.8), 244 (7.6), 212 (2.1), 210 (6.8), 208 (7.1), 179 (1.8), 177 (34.0), 175 (93.9), 150 (2.7), 148 (3.9), 122 (2.2), 120 (4.3), 113 (31.9), 111 (100.0), 87 (10.2), 75 (42.4).
- 6.329a (70 eB), m/z (I, %): 333 (10.7), 331 (31.2) M^{+•}, 269 (4.0), 267 (6.0), 196 (8.0), 194 (3.0), 141 (66.7), 113 (8.3), 112 (8.3), 111(19.0), 110 (8.3), 109 (12.5), 97 (25.0), 95 (19.0), 85 (19.0), 83 (20.8), 77 (100.0), 71 (39.6), 69 (31.2), 57 (70.8), 55 (37.5), 43 (50.0).
- **6.3296** (70 eB), m/z (I, %): 347 (2.0), 345 (4.6) M^{+•}, 283 (4.6), 281 (13.8), 194 (8.0), 192 (3.0), 155 (73.0), 131 (27.0), 122 (16.0), 92 (27.7), 91 (100.0), 77 (36.0), 65 (33.0), 57 (15.4), 55 (13.8), 51 (11.5), 43 (14.6).
- **6.329в** (20 eB), m/z (I, %): 379 (< 1.0), 377 (3.3), 375 (2.5) М^{+•}, 238 (1.4), 237 (2.6), 236 (2.4), 235 (2.9), 234 (< 1.0), 142 (5.6), 141 (42.2), 102 (1.4), 101 (1.2), 100 (1.5), 99 (1.3), 78 (7.0), 77 (100.0).
- **6.329в** (70 eB), m/z (I, %): 379 (1.0), 377 (4.1), 375 (2.8) M^{+•}, 238 (13.0), 237 (70.1), 236 (14.5), 235 (76.9), 234 (1.0), 210 (2.3), 209 (26.6), 208 (5.8), 207 (29.6), 182 (4.5), 181 (25.6), 180 (4.9), 179 (23.5), 141 (8.7), 102 (2.2), 101 (11.6), 100 (48.6), 99 (34.5), 78 (4.7), 77 (40.9), 50 (100.0).

- **6.329Γ** (20 eB), m/z (I, %): 393 (1.1), 391 (6.2), 389 (5.1) M^{+•}, 327 (2.1), 325 (2.3), 238 (< 1.0), 237 (1.4), 236 (1.2), 235 (1.1), 234 (< 1.0), 156 (6.5), 155 (53.9), 101 (1.1), 99 (< 1.0), 92 (6.5), 91 (100.0).
- **6.329Γ** (70 eB), m/z (I, %): 393 (< 1.0), 391 (5.4), 389 (4.9) M^{+•}, 327 (1.6), 325 (2.5), 238 (2.0), 237 (2.5), 236 (1.8), 235 (1.7), 234 (< 1.0), 181 (< 1.0), 179 (1.3), 102 (13.5), 101 (2.1), 100 (3.1), 99 (1.9), 92 (14.9), 91 (100.0).
- **6.329**д (20 eB), m/z (I, %): 415 (1.1), 413 (3.9), 411 (8.7), 409 (4.5) M^{+•}, 349 (1.8), 347 (4.0), 345 (5.5), 238 (6.5), 237 (6.5), 236 (6.9), 235 (6.5), 234 (< 1.0), 181 (< 1.0), 179 (2.0), 178 (1.9), 177 (29.0), 176 (8.4), 175 (74.9), 114 (4.1), 113 (36.1), 112 (8.7), 111 (100.0), 102 (6.7), 101 (3.8), 100 (4.1), 99 (< 1.0).
- **6.329**д (70 eB), m/z (I, %): 415 (< 1.0), 413 (1.6), 411 (4.6), 409 (2.6) М^{+•}, 349 (< 1.0), 347 (2.8), 345 (2.2), 238 (4.7), 237 (2.8), 236 (5.1), 235 (1.5), 234 (< 1.0), 178 (1.5), 177 (19.6), 176 (4.7), 175 (52.8), 114 (2.4), 113 (32.1), 112 (6.8), 111 (100.0), 102 (18.8), 101 (4.5), 100 (4.0), 99 (2.4).
- **6.329e** (12 eB), m/z (I, %): 405 (2.4), 373 (6.4), 309 (9.3), 234 (20.2), 233 (100.0), 232 (28.8), 157 (6.0), 141 (13.4), 125 (37.1), 110 (53.4), 97 (8.2), 77 (18.5).
- **6.329e** (70 eB), m/z (I, %): 405 (1.2), 373 (4.0), 309 (7.1), 234 (8.0), 233 (41.4), 232 (27.8), 205 (5.4), 204 (6.9), 157 (2.0), 156 (2.3), 141 (21.1), 130 (15.8), 125 (28.3), 110 (16.0), 102 (12.6), 78 (12.3), 77 (100.0).
- **6.329ж** (12 eB), m/z (I, %): 453 (6.2), 451 (1.1) M^{+•}, 419 (3.2), 387 (12.9), 323 (13.2), 312 (17.4), 309 (3.6), 249 (18.5), 248 (100.0), 247 (85.3), 246 (35.1), 234 (10.8), 233 (45.8), 232 (34.1), 220 (20.7), 158 (3.2), 157 (22.5), 156 (7.5), 155 (7.8), 142 (8.6), 141 (21.6), 140 (3.1), 139 (33.1), 125 (21.8), 124 (11.9), 110 (12.3), 94 (10.6), 93 (11.2), 92 (11.0), 91 (16.7), 78 (13.2), 77 (27.9).
- **6.329ж** (70 eB), m/z (I, %): 453 (2.2), 451 (3.5) M^{+•}, 419 (5.0), 387 (5.5), 323 (7.4), 246 (18.1), 233 (6.4), 232 (12.1), 157 (1.4), 155 (25.0), 141 (21.6), 139 (18.7), 130 (12.6), 125 (12.6), 92 (10.9), 91 (67.8), 89 (5.1), 78 (14.4), 77 (100.0).
- 6.3293 (12 eB), m/z (I, %): 453 (5.0), 451 (5.0) M^{+•}, 419 (1.0), 387 (4.8), 323 (7.0), 311 (5.2), 248 (7.8), 247 (36.4), 246 (21.3), 234 (14.8), 233 (78.7), 232 (58.8), 205 (11.9), 204 (13.8), 157 (5.7), 156 (11.0), 155 (30.4), 141 (12.7), 140 (5.1), 139 (28.6), 131 (6.6), 130 (33.3), 125 (22.4), 124 (17.1), 123 (10.3), 110 (18.7), 102 (25.2), 101 (12.9), 92 (12.2), 91 (100.0), 89 (12.1), 78 (17.3), 77 (93.6), 76 (15.6), 75 (16.6).
- **6.3293** (70 eB), m/z (I, %): 453 (3.0), 451 (6.2) M^{+•}, 419 (3.5), 401 (14.7), 387 (32.1), 337 (19.1), 323 (36.2), 322 (10.3), 310 (15.1), 309 (16.1), 308 (12.2), 248 (12.4), 247 (54.5), 246 (55.9), 234 (15.2), 233 (75.5), 232 (34.1), 157 (9.5), 156 (15.2), 155 (100.0), 142 (12.1), 141 (27.1), 139 (81.9), 125 (61.1), 124 (24.1), 110 (25.9), 97 (12.6), 92 (16.4), 91 (47.3), 78 (20.4), 77 (39.3).

- **6.329и** (12 eB), m/z (I, %): 467 (4.1), 465 (4.8) M^{+•}, 433 (11.2), 402 (12.7), 401 (43.4), 338 (13.9), 337 (54.3), 322 (11.9), 248 (21.0), 247 (100.0), 246 (75.3), 232 (25.1), 157 (3.8), 156 (7.6), 155 (40.2), 139 (69.2), 124 (23.4), 92 (10.2), 91 (35.1).
- **6.329и** (70 eB), m/z (I, %): 467 (0.9), 465 (0.3) M^{+•}, 433 (2.5), 401 (4.7), 337 (7.1), 248 (11.4), 247 (53.8), 246 (29.3), 232 (32.1), 157 (3.7), 156 (6.3), 155 (24.2), 139 (25.3), 130 (17.7), 124 (20.4), 123 (14.7), 102 (14.6), 92 (11.3), 91 (100.0).
- 6.329κ (12 eB), m/z (I, %): 489 (0.3), 487 (1.7), 485 (2.5) M^{+•}, 455 (2.6), 453 (5.7), 423 (5.3), 421 (14.1), 406 (22.2), 401 (22.1), 386 (28.6), 359 (9.0), 357 (23.5), 337 (28.4), 322 (11.4), 208 (7.3), 266 (16.2), 248 (12.9), 247 (62.7), 246 (61.3), 233 (14.1), 232 (63.1), 177 (1.1), 175 (28.0), 161 (28.6), 159 (73.7), 157 (8.5), 156 (15.5), 155 (100.0), 144 (29.8), 139 (99.0), 131 (15.5), 124 (18.5), 113 (7.9), 112 (16.9), 111 (20.0), 92 (14.5), 91 (46.4).
- **6.329**κ (70 eB), m/z (I, %): 489 (0.1), 487 (0.3), 485 (0.4) M^{+•}, 455 (1.2), 453 (3.6), 359 (1.7), 357 (5.0), 268 (1.5), 266 (4.0), 247 (11.0), 246 (17.7), 232 (17.6), 177 (6.7), 175 (16.7), 159 (14.5), 157 (3.0), 155 (41.9), 139 (23.2), 130 (14.9), 113 (13.4), 111 (41.6), 92 (11.0), 91 (100.0).
- **6.329**л (20 eB), m/z (I, %): 457 (1.6), 455 (3.1), 453 (1.5) [M+1]^{+•}, 318 (1.5), 316 (1.4), 314 (1.3), 313 (2.8), 312 (1.9), 239 (5.2), 238 (44.5), 237 (8.3), 236 (41.0), 210 (2.0), 208 (3.2), 141 (27.7), 102 (5.1), 101 (2.4), 100 (1.7), 99 (1.0), 78 (12.4), 77 (100.0).
- **6.329**л (70 eB), m/z (I, %): 457 (0.4), 455 (0.7), 453 (0.3) [M+1]^{+•}, 318 (1.5), 317 (1.0), 316 (2.4), 315 (1.4), 314 (1.3), 313 (< 1.0), 312 (< 1.0), 239 (< 1.0), 238 (< 1.0), 237 (4.1), 236 (2.8), 209 (1.0), 207 (1.6), 181 (1.4), 179 (1.6), 141 (17.1), 102 (2.0), 101 (< 1.0), 100 (6.5), 99 (3.2), 78 (7.7), 77 (100.0).
- **6.329м** (20 eB), m/z (I, %): 489 (0.3), 487 (1.6), 485 (2.3), 483 (1.1) [M+1]^{+•}, 177 (10.2), 175 (24.0), 113 (30.3), 111 (100.0), 102 (6.5), 101 (37.2), 100 (5.0), 99 (7.6).
- **6.329м** (70 eB), m/z (I, %): 489 (0.1), 487 (1.6), 485 (2.3), 483 (1.1) [M+1]^{+•}, 177 (19.8), 175 (51.0), 113 (31.7), 111 (90.4), 102 (< 1.0), 101 (1.2), 100 (< 1.0), 99 (3.6), 75 (100.0).

ДОДАТОК К

Молекулярна структура молекул за даними РСА

Рисунок К.1

Молекулярна структура N-фенілсульфоніл-2,6-диметил-1,4-бензохінонмоноіміну **6.330а** за даними РСА.

Еліпсоїди теплових коливань показані з ймовірністю 50 %



Рисунок К.2

Молекулярна структура N-метилсульфоніл-2,6-диметил-1,4бензохінонмоноіміну **6.331** за даними PCA. Еліпсоїди теплових коливань показані з ймовірністю 50 %



Молекулярна структура N-трифторметилсульфоніл-2,6-диметил-1,4бензохінонмоноіміну **6.332** за даними PCA. Еліпсоїди теплових коливань показані з ймовірністю 50 %



```
Рисунок К.4
```

Молекулярна структура N-феніламінокарбоніл-2,6-диметил-1,4бензохінонмоноіміну **6.337** за даними PCA. Еліпсоїди теплових коливань показані з ймовірністю 50 %



Молекулярна структура N-4-хлорфенілсульфонілметилімідоїл-2,6-диметил-1,4бензохінонмоноіміну **6.344** за даними PCA. Еліпсоїди теплових коливань показані з ймовірністю 50 %



Рисунок К.б.

Молекулярна структура N-фенілсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4бензохінонмоноіміну **6.345б** за даними РСА. Еліпсоїди теплових коливань показані з ймовірністю 50 %



Молекулярна структура N-фенілсульфонілфенілімідоїл-3,5-диметил-1,4бензохінонмоноіміну **6.358а** за даними РСА. Еліпсоїди теплових коливань показані з ймовірністю 50 %



```
Рисунок К.8
```

Молекулярна структура N-4-толілсульфонілфенілімідоїл-2,3,5,6-тетрабром-1,4бензохінонмоноіміну **6.358б** за даними PCA. Еліпсоїди теплових коливань показані з ймовірністю 50 %



Молекулярна структура N-фенілсульфоніл-2,3-дихлор-1,4-нафтохінонмоноіміну 6.360 за даними РСА



Рисунок К.10

Молекулярна структура 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,2,3,3-тетрахлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіну **6.361** за даними РСА



Молекулярна структура 4-фенілсульфоніліміно-2,2,3-трихлор-1-оксо-1,2,3,4тетрагідронафталіну **6.362** за даними РСА



Рисунок К.12

Молекулярна структура 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,2,3-трихлор-1-оксо-1,2,3,4-тетрагідронафталіну **6.363** за даними РСА



Молекулярна структура 4-фенілсульфоніліміно-2,3-дихлор-1-оксо-1,2,3,4тетрагідронафталіну **6.364** за даними РСА



Рисунок К.14

Молекулярна структура 4-(4-хлорфенілсульфоніл)іміно-2,3-дихлор-1-оксо-1,2,3,4тетрагідронафталіну **6.366** за даними РСА



Молекулярна структура 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2циклогексен-1-ону **6.368** за даними РСА



Рисунок К.16

Молекулярна структура 4-(4-толілсульфоніл)іміно-3,5-диметил-2,5,6,6тетрахлор-2-циклогексен-1-ону **6.369** за даними PCA



Молекулярна структура 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2циклогексен-1-ону **6.370** за даними РСА



Рисунок К.18

Молекулярна структура 4-фенілсульфоніліміно-2,3,5,6,6-пентахлор-2-циклогексен-1-ону **6.371** за даними РСА



Рисунок К.19

Молекулярна структура 4-(4-толілсульфоніл)іміно-6-метил-2,3,5,6тетрахлор-2-циклогексен-1-ону **6.372** за даними PCA


Молекулярна структура 4-(4-толілсульфоніл)іміно-3-метил-2,5,6,6-тетрахлор-2циклогексен-1-ону **6.373** за даними РСА



Рисунок К.21

Молекулярная структура 4-фенілсульфоніліміно-3-метил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-ону **6.374** за даними РСА



Рисунок К.22

Молекулярна структура 4-фенілсульфоніліміно-3-метил-2,5,6,6-тетрахлор-2циклогексен-1-ону **6.375** за даними РСА



Молекулярна структура 4-фенілсульфоніліміно-3,6-диметил-2,5,6-трибром-2циклогексен-1-ону **6.376** за даними РСА



Рисунок К.24

Молекулярна структура 4-(4-толілсульфоніл)іміно-2-ізопропіл-5-метил-5,6-дихлор-2-циклогексен-1-ону **6.377** за даними РСА



Рисунок К.25

Молекулярна структура N,N'-ди-(4-хлорфенілсульфоніл)-2,3,5,6-тетрахлор-1,4бензохінондііміну **6.378** за даними PCA



Молекулярна структура 1,4-ди-(4-толілсульфоніл)іміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2циклогексену **6.379** за даними РСА



Рисунок К.27

Молекулярна структура 1,4-ди-(4-хлорфенілсульфоніл)іміно-5,6-дихлор-1,2,3,4тетрагідронафталіну **6.380** за даними РСА

