

УДК 547.567.5

А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, О. П. Леденёва, А. Л. Юсина

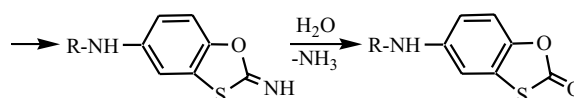
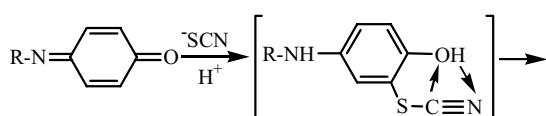
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-АЦЕТИЛ- И N-[АРИЛСУЛЬФОНИЛИМИНО(МЕТИЛ)МЕТИЛ]-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ С РОДАНИДОМ КАЛИЯ

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

В результате роданирования N-[арилсульфонилимино(метил)метил]- и N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов образуются как 1,3-бензоксатиол-2-оны, так и 1,3-бензоксазол-2-тионы. Направление реакции зависит от величины энергии НСМО исходного хинонмоноимина. В случае N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов выделены, в основном, 5-ацетиламино-1,3-бензоксатиол-2-оны, так как величина их энергии НСМО ниже, чем у N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов, и преобладает 1,4-присоединение роданид-иона атомом серы с орбитальным контролем.

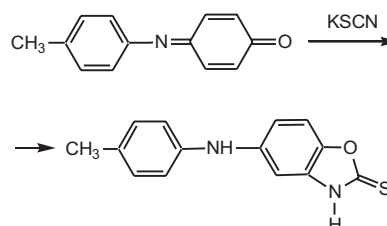
Ранее исследовано взаимодействие N-арил- [1], N-алкансульфонил-N'-алканоил- [2], N-арилсульфонил-, N-ароил-, N-[(N-арилсульфонил)бензимидаил]- [3], N-арилсульфонил-N'-ароил- [4] и N-алкил(трифторметил)сульфонил- [5] 1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия. Роданид-ион  $[\text{NCS}]^-$  обладает двумя нуклеофильными центрами: атомом азота и атомом серы и является мягким нуклеофилом. В результате нуклеофильного присоединения роданид-иона атомом азота образуются изотиоцианаты ( $-\text{NCS}$ ), а атомом серы — тиоцианаты ( $-\text{SCN}$ ) [6].

Согласно литературным данным все N-замещенные 1,4-бензохинонмоноимины реагируют с роданидом калия по схеме 1,4-присоединения. В большинстве случаев вначале происходит присоединение роданид-иона атомом серы [2–5]. Затем в случае N-ароил-, N-арилсульфонил-, N-[(N-арилсульфонил)бензимидаил]- [3] и N-алкил(трифторметил)сульфонил- [5] 1,4-бензохинонмоноиминов в результате циклизации образуются 2-имино-1,3-бензоксатиолы, последующий гидролиз которых приводит к образованию N-замещенных 5-амино-1,3-бензоксатиол-2-онов.



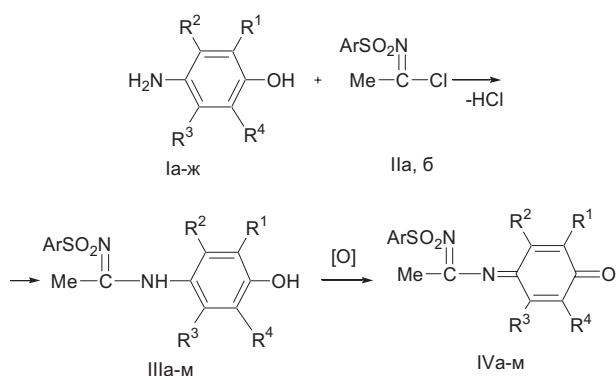
Продукт циклизации — 2-имино-5-трифторметилсульфонамино-1,3-бензоксатиол удалось выделить только для N-трифторметилсульфонил-1,4-бензохинонмоноимина, имеющего у атома азота сильный акцепторный заместитель — группу  $\text{CF}_3\text{SO}_2$  [5], а продукты 1,4-присоединения — только при роданировании 1,4-бензохинондииминов [2,4], имеющих более высокий ОВП, чем соответствующие 1,4-бензохинонмоноимины.

Реакция N-(4-метилфенил)-1,4-бензохинонмоноимина с роданистым калием на первом этапе также протекает по схеме 1,4-присоединения, но не атомом серы, а атомом азота роданид-иона. Последующая циклизация продукта приводит к образованию 5-(4-метилфенил)амино-1,3-бензоксазол-2-тиона [1]. Изменение хода реакции обусловлено довольно низким ОВП исходного хинонмоноимина, что приводит к повышению энергии его НСМО и как следствие к переходу от орбитального контроля реакции к зарядовому.



Целью данной работы является выявление закономерностей роданирования N-[арилсульфонилимино(метил)метил]- и N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов. Их можно рассматривать как структурные аналоги N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]- и N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов, роданирование которых изучено ранее [3].

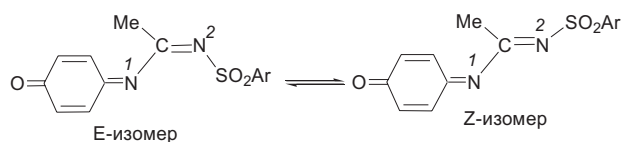
N-[Арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины синтезированы по методике [7]. В результате реакции 4-аминофенолов (Ia–ж) с N-арилсульфонилиминометилхлоридами (IIa, б) получены соответствующие 4-амино-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]фенолы (IIIa–м), окисление которых тетраацетатом свинца в уксусной кислоте приводит к образованию N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (IVa–м) (схема 1).



I: R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H (а); R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Me, R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H (б); R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=Me, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H (в); R<sup>3</sup>=Me, R<sup>1</sup>=i-Pr, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H (г); R<sup>1</sup>=Me, R<sup>3</sup>=i-Pr, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H (д); R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Me, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=H (е); R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=Me, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H (ж);  
II: Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (а), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б);  
III, IV: Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (в, д, ж, и, л), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (а, б, г, е, з, к, м); R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H (а); R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Me, R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H (б); R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=Me, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H (в, г); R<sup>3</sup>=Me, R<sup>1</sup>=i-Pr, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H (д, е); R<sup>1</sup>=Me, R<sup>3</sup>=i-Pr, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H (ж, з); R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Me, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=H (и, к); R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=Me, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H (л, м).

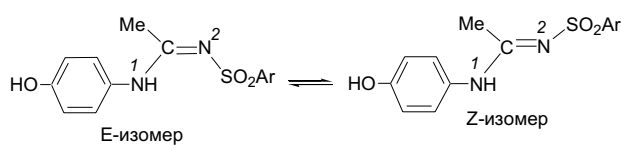
Схема 1

Характерной особенностью спектров ЯМР <sup>1</sup>H хинонмоноиминов (IVa–з, к, м) является наличие двойного набора сигналов (табл. 1). Ранее установлено, что N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины имеют два центра изомеризации и одновременно или последовательно независимо друг от друга в них может реализовываться два процесса – быстрый в шкале времени ЯМР процесс Z,E-изомеризации (топомеризации) хинониминного атома азота N<sup>1</sup> и Z,E-изомеризация атома азота N<sup>2</sup> [7,8]. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H при комнатной температуре проявляется только второй вид изомерии, для которого E-изомер является термодинамически более выгодным [8], поэтому для хинонмоноиминов (IVa–з, м) его содержание составляет от 73 до 79%.



В спектре ЯМР <sup>1</sup>H 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (IVк), как и в спектре синтезированного ранее 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (IVи) [7], присутствует только один изомер, а сигнал атомов водорода группы –C(Me)=N<sup>2</sup>– проявляется в виде уширенного синглета (табл. 1). Ранее установлено, что и Z,E-изомеризация (топомеризация) хинониминного атома азота N<sup>1</sup> и Z,E-изомеризация атома азота N<sup>2</sup> протекают по инверсионному механизму [7,8], для которого характерно снижение барьера Z,E-изомеризации при увеличении эффективного объема заместителя у атома углерода соответствующей связи C=N. В случае 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (IVи, к) введение заместителей в положения 3 и 5 хиноидного ядра увеличивает объем заместителя у атома углерода связи C=N<sup>2</sup>. Это приводит к снижению величины барьера Z,E-изомеризации атома N<sup>2</sup> и к тому, что при комнатной температуре в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H данных хинонмоноиминов проявляется только один E-изомер, а о наличии динамического процесса Z,E-изомеризации можно судить по значительному уширению синглета атомов водорода группы –C(Me)=N<sup>2</sup>–. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (IVи, к), измеренных при понижении температуре, вначале происходит значительное уширение всех сигналов, а затем их раздвоение, что также свидетельствует о снижении барьера Z,E-изомеризации атома азота N<sup>2</sup> в хинонмоноиминах (IVи, к) по сравнению с хинонмоноиминами (IVa–з, л, м).

Z,E-Изомеризация атома азота N<sup>2</sup> проявляется также и в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H аминофенолов (IIIa–м), причем содержание Z-изомера по сравнению с хинонмоноиминами (IVa–м) значительно снижается и составляет от 5 до 14% (табл. 1). Следует отметить, что наименьшее содержание Z-изомера (5–6%) наблюдается в аминофенолах (IIIa, л, м), у которых отсутствуют заместители в положениях 3 и 5 аминофенольного ядра, что приводит к уменьшению эффективного объема заместителя у атома углерода связи C=N<sup>2</sup>, и, как следствие, к увеличению процентного содержания E-изомера.



N-ацетил-1,4-бензохинонмоноимины (Va–д)

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H исходных аминофенолов (IIIa–м) и хинонмоноиминов (IVa–з, к, м)

№ соединения	Химический сдвиг, δ, м.д.		
	протонов аминофенольного (хиноидного) ядра	протонов групп – C(Me)=N <sup>2</sup> –, NH, OH	протонов группы ArSO <sub>2</sub>
IIIa (ДМСО)	Е-изомер (94%): 7,21 д (1H, H <sup>3</sup> , J 2,1 Гц), 7,12–7,15 д.д (1H, H <sup>5</sup> , J 9,0 Гц, 2,1 Гц), 6,72 д (1H, H <sup>6</sup> , J 9,0 Гц), 2,05 с (3H, Me <sup>2</sup> )	2,43 с (3H, Me), 10,28 с (1H, OH), 9,38 с (1H, NH)	7,61–7,83 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 9,0 Гц)
	Z-изомер (6%): 6,92 д (1H, H <sup>3</sup> , J 2,1 Гц), 6,84–6,87 д.д (1H, H <sup>5</sup> , J 8,4 Гц, 2,1 Гц), 6,77 д (1H, H <sup>6</sup> , J 8,4 Гц), 2,10 с (3H, Me <sup>2</sup> )	2,17 с (3H, Me), 10,39 с (1H, OH), 9,59 с (1H, NH)	7,62–7,86 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 9,0 Гц)
IIIб (ДМСО)	Е-изомер (86%): 6,77 д (1H, H <sup>3</sup> , J 8,4 Гц), 6,66 д (1H, H <sup>6</sup> , J 8,4 Гц), 2,04 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,94 с (3H, Me <sup>2</sup> )	2,40 с (3H, Me), 10,12 с (1H, OH), 9,40 с (1H, NH)	7,56–7,70 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 9,0 Гц)
	Z-изомер (14%): 6,70 д (1H, H <sup>3</sup> , J 9,0 Гц), 6,82 д (1H, H <sup>6</sup> , J 9,0 Гц), 1,98 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,93 с (3H, Me <sup>2</sup> )	2,06 с (3H, Me), 10,16 с (1H, OH), 9,59 с (1H, NH)	7,63–7,89 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 9,0 Гц)
IIIв (ДМСО)	Е-изомер (89%): 6,82 с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,60 с (1H, H <sup>6</sup> ), 2,04 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,98 с (3H, Me <sup>2</sup> )	2,37 с (3H, Me), 9,80 с (1H, OH), 9,29 с (1H, NH)	7,30–7,57 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц), 2,35 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Z-изомер (11%): 6,85 с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,66 с (1H, H <sup>6</sup> ), 1,99 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,97 с (3H, Me <sup>2</sup> )	2,05 с (3H, Me), 9,95 с (1H, OH), 9,47 с (1H, NH)	7,37–7,74 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц), 2,35 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
IIIг (ДМСО)	Е-изомер (88%): 6,81 с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,60 с (1H, H <sup>6</sup> ), 2,03 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,98 с (3H, Me <sup>2</sup> )	2,39 с (3H, Me), 9,95 с (1H, OH), 9,32 с (1H, NH)	7,57–7,69 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 9,0 Гц)
	Z-изомер (12%): 6,86 с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,67 с (1H, H <sup>6</sup> ), 2,00 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,93 с (3H, Me <sup>2</sup> )	2,05 с (3H, Me), 10,08 с (1H, OH), 9,49 с (1H, NH)	7,64–7,86 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 9,0 Гц)
IIIд (ДМСО)	Е-изомер (90%): 6,85 с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,60 с (1H, H <sup>2</sup> ), 3,04–3,14 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,00 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,05 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,9 Гц)	2,41 с (3H, Me), 9,81 с (1H, OH), 9,31 с (1H, NH)	7,28–7,58 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,8 Гц), 2,34 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Z-изомер (10%): 6,86 с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,67 с (1H, H <sup>2</sup> ), 3,04–3,14 м (1H, <i>i</i> -Pr), 1,98 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,11 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,9 Гц)	1,99 с (3H, Me), 9,94 с (1H, OH), 9,51 с (1H, NH)	7,36–7,75 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,8 Гц), 2,38 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
IIIе (ДМСО)	Е-изомер (90%): 6,84 с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,60 с (1H, H <sup>2</sup> ), 3,03–3,13 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,00 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,03 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,9 Гц)	2,44 с (3H, Me), 9,92 с (1H, OH), 9,31 с (1H, NH)	7,56–7,71 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,4 Гц)
	Z-изомер (10%): 6,85 с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,68 с (1H, H <sup>2</sup> ), 3,03–3,13 м (1H, <i>i</i> -Pr), 1,99 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,12 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,9 Гц)	2,00 с (3H, Me), 10,05 с (1H, OH), 9,50 с (1H, NH)	7,65–7,87 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,4 Гц)
IIIж (ДМСО)	Е-изомер (88%): 6,75 с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,68 с (1H, H <sup>6</sup> ), 2,76–2,85 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,04 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,03 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,6 Гц)	2,36 с (3H, Me), 9,83 с (1H, OH), 9,30 с (1H, NH)	7,28–7,54 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,4 Гц), 2,34 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Z-изомер (12%): 6,83 с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,73 с (1H, H <sup>6</sup> ), 2,72–2,81 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,05 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,05 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,6 Гц)	1,96 с (3H, Me), 9,99 с (1H, OH), 9,48 с (1H, NH)	7,36–7,74 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,8 Гц), 2,38 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
IIIз (ДМСО)	Е-изомер (86%): 6,75 с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,67 с (1H, H <sup>6</sup> ), 2,73–2,82 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,04 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,01 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,6 Гц)	2,39 с (3H, Me), 9,96 с (1H, OH), 9,33 с (1H, NH)	7,57–7,67 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц)

№ соединения	Химический сдвиг, δ, м.д.		
	протонов аминифенольного (хиноидного) ядра	протонов групп – C(Ме)=N <sup>2-</sup> , NH, OH	протонов групп ArSO <sub>2</sub>
IIIи (DMCO)	Е-изомер (89%): 6,47 с (2H, H <sup>2,6</sup> ), 1,98 с (6H, Me <sup>3,5</sup> )	2,37 с (3H, Me), 9,67 с (1H, OH), 9,30 с (1H, NH)	7,28–7,54 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,4 Гц), 2,34 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Z-изомер (11%): 6,53 с (2H, H <sup>2,6</sup> ), 1,91 с (6H, Me <sup>3,5</sup> )	1,97 с (3H, Me), 10,08 с (1H, OH), 9,48 с (1H, NH)	7,38–7,76 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,8 Гц), 2,34 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
IIIк (DMCO)	Е-изомер (89%): 6,47 с (2H, H <sup>2,6</sup> ), 1,97 с (6H, Me <sup>3,5</sup> )	2,40 с (3H, Me), 9,79 с (1H, OH), 9,29 с (1H, NH)	7,56–7,65 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц)
	Z-изомер (11%): 6,53 с (2H, H <sup>2,6</sup> ), 1,91 с (6H, Me <sup>3,5</sup> )	1,87 с (3H, Me), 10,06 с (1H, OH), 9,47 с (1H, NH)	7,65–7,89 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц)
IIIл (DMCO)	Е-изомер (95%): 7,10 с (2H, H <sup>3,5</sup> ), 2,10 с (6H, Me <sup>2,6</sup> )	2,41 с (3H, Me), 10,25 с (1H, OH), 8,27 с (1H, NH)	7,38–7,69 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,4 Гц), 2,37 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Z-изомер (5%): 6,77 с (2H, H <sup>3,5</sup> ), 2,14 с (6H, Me <sup>2,6</sup> )	2,41 с (3H, Me), 10,27 с (1H, OH), 8,48 с (1H, NH)	7,38–7,78 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,8 Гц), 2,37 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
IIIм (DMCO)	Е-изомер (94%): 7,09 с (2H, H <sup>3,5</sup> ), 2,09 с (6H, Me <sup>2,6</sup> )	2,44 с (3H, Me), 10,45 с (1H, OH), 8,26 с (1H, NH)	7,62–7,82 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц)
	Z-изомер (6%): 6,78 с (2H, H <sup>3,5</sup> ), 2,13 с (6H, Me <sup>2,6</sup> )	2,44 с (3H, Me), 10,27 с (1H, OH), 8,46 с (1H, NH)	7,62–7,84 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц)
IVа (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (75%): 6,91–6,94 д.д (1H, H <sup>5</sup> , J 10,2 Гц, 2,7 Гц), 6,73 к (1H, H <sup>3</sup> ), 6,69 д (1H, H <sup>6</sup> , J 10,2 Гц), 2,10 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> )	2,29 с (3H, Me)	7,48–7,86 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,4 Гц)
	Z-изомер (25%): 6,97–7,01 д.д (1H, H <sup>5</sup> , J 10,2 Гц, 2,7 Гц), 6,81 к (1H, H <sup>3</sup> ), 6,65 д (1H, H <sup>6</sup> , J 10,2 Гц), 2,07 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> )	2,72 уш.с (3H, Me)	7,48–7,93 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,4 Гц)
IVб (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (76%): 6,61 д (1H, H <sup>5</sup> , J 9,6 Гц), 6,73 д (1H, H <sup>6</sup> , J 9,6 Гц), 2,12 уш.с (3H, Me <sup>3</sup> ), 2,08 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> )	2,30 с (3H, Me)	7,48–7,86 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 9,0 Гц)
	Z-изомер (24%): 6,60 д (1H, H <sup>5</sup> , J 9,6 Гц), 6,92 д (1H, H <sup>6</sup> , J 9,6 Гц), 2,12 уш.с (3H, Me <sup>3</sup> ), 2,09 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> )	2,72 уш.с (3H, Me)	7,48–7,93 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 9,0 Гц)
IVв (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (79%): 6,53 к (1H, H <sup>3</sup> , J 0,9 Гц), 6,46 к (1H, H <sup>6</sup> , J 0,9 Гц), 2,11 д (3H, Me <sup>5</sup> , J 1,5 Гц), 2,01 д (3H, Me <sup>2</sup> , J 1,2 Гц)	2,29 с (3H, Me)	7,28–7,77 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,4 Гц), 2,42 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Z-изомер (21%): 6,69 к (1H, H <sup>3</sup> , J 0,9 Гц), 6,51 к (1H, H <sup>6</sup> , J 0,9 Гц), 2,10 д (3H, Me <sup>5</sup> , J 1,5 Гц), 2,01 д (3H, Me <sup>2</sup> , J 1,2 Гц)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,33–7,87 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,8 Гц), 2,44 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )

получены в результате окисления соответствующих 4-амино-N-ацетилфенолов оксидом серебра [9] или тетраацетатом свинца [10]. Синтезированные бензохинонмоноимины (Va–д) идентичны

полученным ранее [9,10].

Реакции N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (IVа–м) и N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов (Va–д) с

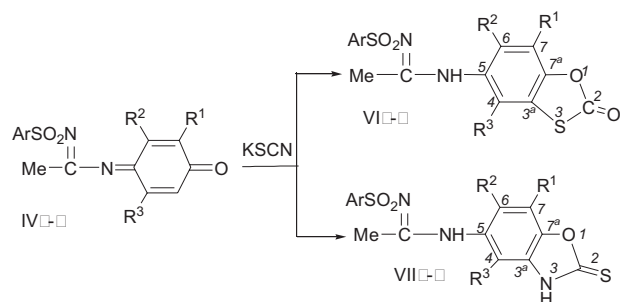
№ соединения	Химический сдвиг, $\delta$ , м.д.		
	протонов аминифенольного (хиноидного) ядра	протонов групп – C(Me)=N <sup>2</sup> –, NH, OH	протонов группы ArSO <sub>2</sub>
IV <sub>Г</sub> (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (78%): 6,56 к (1H, H <sup>3</sup> , J 0,9 Гц), 6,51 к (1H, H <sup>6</sup> , J 0,9 Гц), 2,12 д (3H, Me <sup>5</sup> , J 1,5 Гц), 2,05 д (3H, Me <sup>2</sup> , J 1,2 Гц)	2,31 с (3H, Me)	7,49–7,85 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,7 Гц)
	Z-изомер (22%): 6,69 к (1H, H <sup>3</sup> , J 0,9 Гц), 6,54 к (1H, H <sup>6</sup> , J 0,9 Гц), 2,11 д (3H, Me <sup>5</sup> , J 1,5 Гц), 2,05 д (3H, Me <sup>2</sup> , J 1,2 Гц)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,49–7,93 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,7 Гц)
IV <sub>Д</sub> (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (73%): 6,51 уш.с (1H, H <sup>5</sup> ), 6,38 уш.с (1H, H <sup>2</sup> ), 2,98–3,08 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,10 уш.с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,12 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,6 Гц)	2,28 с (3H, Me)	7,28–7,77 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц), 2,41 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Z-изомер (27%): 6,59 уш.с (1H, H <sup>5</sup> ), 6,49 уш.с (1H, H <sup>2</sup> ), 2,96–3,07 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,10 уш.с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,05 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,6 Гц)	2,71 уш.с (3H, Me)	7,33–7,86 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,8 Гц), 2,42 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
IV <sub>Е</sub> (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (79%): 6,53 уш.с (1H, H <sup>5</sup> ), 6,40 уш.с (1H, H <sup>2</sup> ), 3,00–3,10 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,11 уш.с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,13 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,6 Гц)	2,30 с (3H, Me)	7,48–7,84 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц)
	Z-изомер (21%): 6,59 уш.с (1H, H <sup>5</sup> ), 6,50 уш.с (1H, H <sup>2</sup> ), 2,98–3,08 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,12 уш.с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,05 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,6 Гц)	2,73 уш.с (3H, Me)	7,49–7,89 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,7 Гц)
IV <sub>Ж</sub> (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (75%): 6,51 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,46 уш.с (1H, H <sup>6</sup> ), 3,03–3,12 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,01 уш.с (3H, Me <sup>5</sup> ), 1,21 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,6 Гц)	2,29 с (3H, Me)	7,28–7,78 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц), 2,42 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Z-изомер (25%): 6,69 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,48 уш.с (1H, H <sup>6</sup> ), 2,84–2,93 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,01 уш.с (3H, Me <sup>5</sup> ), 1,13 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,6 Гц)	2,70 уш.с (3H, Me)	7,35–7,88 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,4 Гц), 2,43 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
IV <sub>З</sub> (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (76%): 6,52 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,48 уш.с (1H, H <sup>6</sup> ), 3,05–3,14 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,05 уш.с (3H, Me <sup>5</sup> ), 1,22 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,3 Гц)	2,30 с (3H, Me)	7,48–7,86 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц)
	Z-изомер (24%): 6,68 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,49 уш.с (1H, H <sup>6</sup> ), 3,05–3,14 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,05 уш.с (3H, Me <sup>5</sup> ), 1,16 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,3 Гц)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,49–7,89 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,7 Гц)
IV <sub>К</sub> (CDCl <sub>3</sub> )	6,48 с (2H, H <sup>2,6</sup> ), 2,14 с (6H, Me <sup>3,5</sup> )	2,38 уш.с (3H, Me)	7,48–7,85 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,4 Гц)
IV <sub>М</sub> (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (75%): 6,69 уш.с (2H, H <sup>3,5</sup> ), 2,09 уш.с (6H, Me <sup>2,6</sup> )	2,28 с (3H, Me)	7,48–7,85 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц)
	Z-изомер (25%): 6,76 уш.с (2H, H <sup>3,5</sup> ), 2,06 уш.с (6H, Me <sup>2,6</sup> )	2,70 уш.с (3H, Me)	7,49–7,91 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц)

KSCN проводили в ледяной уксусной кислоте с соотношением реагентов хинонмоноимин – роданид калия 1:2. Продукты реакции выделяли через сутки после полного осаждения их водой из реакционной массы.

В результате реакции бензохинонмоноимinov (IVa–к) с роданидом калия получены смеси

продуктов, включающие 5-арилсульфонилимино-(метил)метиламино-1,3-бензоксатиол-2-оны (VIa–к) и 5-арилсульфонилимино(метил)метиламино-1,3-бензоксазол-2-тионы (VIIб–к) (схема 2). Аналог последних ранее был получен только при роданировании N-(4-метилфенил)-1,4-бензохинонмоноимина [1]. Процентное соотношение продуктов

реакции (VIa–к) и (VIIб–к) представлено в табл. 2. В индивидуальном виде в результате перекристаллизации удалось выделить 1,3-бензоксатиол-2-оны (VIa, в, г, ж, з). Следует отметить, что в случае 3,5-диметилзамещенных хинонмоноиминов (IVи, к) процентное содержание 1,3-бензоксазол-2-тионов (VIIи, к) является наибольшим – 34 и 56%.



Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (в, д, ж, и), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (а, б, г, е, з, к); R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H (а); R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Me, R<sup>3</sup>=H (б); R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=Me, R<sup>2</sup>=H (в, г); R<sup>3</sup>=Me, R<sup>1</sup>=i-Pr, R<sup>2</sup>=H (д, е); R<sup>1</sup>=Me, R<sup>3</sup>=i-Pr, R<sup>2</sup>=H (ж, з); R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Me, R<sup>1</sup>=H (и, к).

Схема 2

В результате реакции 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (IVл, м) с KSCN выделены только продукты их восстановления – соответствующие 4-аминофенолы (IIIл, м), что свидетельствует о региоспецифичности присоединения роданид-иона к 1,4-бензохинонмоноиминам только по схеме 1,4.

Строение соединений (VIa–к) доказано на основании данных элементного анализа индивидуально выделенных соединений, спектров ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C (табл. 3) и ИК-спектров. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений (VIa–к) присутствует уширенный синглет атома водорода группы NH, два (VIa) или один (VIб–к) синглет атомов водорода ароматического ядра 1,3-бензоксатиол-2-она, а протоны водорода метильной группы ArSO<sub>2</sub>N=C(Me) проявляется в области δ 2,42–2,48 м.д. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C соединения (VIз) присутствуют характерные для 5-замещенных-1,3-бензоксатиол-2-онов сигналы атома углерода группы C=O (168,10 м.д.), атома C<sup>7a</sup> (143,03 м.д.), атома C<sup>3a</sup> (121,18 м.д.). В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения в области 1780–1750 см<sup>-1</sup>, что характерно для группы C=O 1,3-бензоксатиол-2-онов, 1645–1630 см<sup>-1</sup> – для групп C=N, 3340–3310 см<sup>-1</sup> – для группы NH, и отсутствует поглощение в областях, характерных для групп –OH, –SCN, –NCS.

Строение 1,3-бензоксазол-2-тионов (VIIб–к) установлено на основании спектров ЯМР <sup>1</sup>H и ИК-спектров. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений (VIIб–к) присутствует 2 уширенных синглета протонов групп NH, а сигналы протонов метиль-

Таблица 2

Процентное соотношение продуктов реакции роданирования хинонмоноиминов (IVa–к) (схему 2)

Исходный хинон-моноимин	Ar	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Содержание продуктов присоединения, %	
					VI	VII
IVa	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N	Me	H	H	100	–
IVб	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N	Me	Me	H	77	23
IVв	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N	Me	H	Me	93	7
IVг	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N	Me	H	Me	92	8
IVд	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N	i-Pr	H	Me	64	36
IVе	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N	i-Pr	H	Me	77	23
IVж	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N	Me	H	i-Pr	85	15
IVз	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N	Me	H	i-Pr	95	5
IVи	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N	H	Me	Me	66	34
IVк	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N	H	Me	Me	44	56

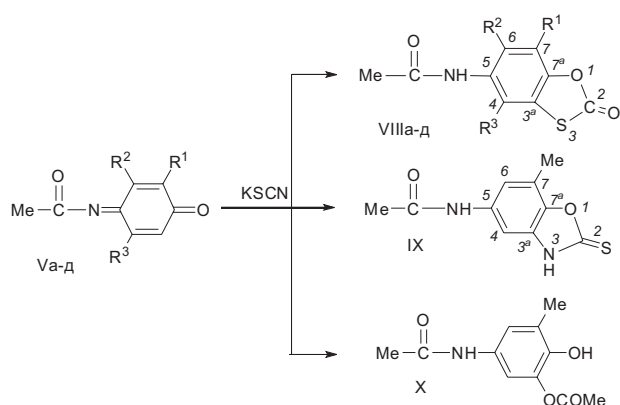
ных групп и атомов водорода ароматического ядра 1,3-бензоксазол-2-тионов смещены в более сильное поле по сравнению с сигналами аналогичных протонов 1,3-бензоксатиол-2-онов (VIб–к) (табл. 3). В ИК-спектрах присутствуют широкие полосы поглощения в области 3300–3100 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии групп NH, отсутствует поглощение в областях, характерных для групп –OH, –SCN, –NCS. Отсутствие полосы поглощения в области 2600–2500 см<sup>-1</sup>, характерной для тиолов, свидетельствует о том, что данные соединения существуют в тионной форме.

В результате реакции N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов (Va–д) с роданидом калия в уксусной кислоте образуются 5-ацетиламино-1,3-бензоксатиол-2-оны (VIIIa–д) (схема 3). В случае 2-метилпроизводного (Va) в смеси продуктов, выделенной после окончания реакции, присутствовали также 5-ацетиламино-1,3-бензоксазол-7-метил-2-тион (IX) и N-ацетил-6-ацетилокси-2-метил-4-аминофенол (X) с процентным содержанием 30 и 34%, соответственно. Продукт 1,4-присоединения ацетилокси-иона, аналогичный соединению (X), ранее был выделен при попытке роданирования N,N'-диароил-1,4-бензохинондииминов [11]. Следует отметить, что для продуктов роданирования хинонмоноиминов (Vб–д) в индивидуальном виде удалось выделить 5-ацетиламино-1,3-бензоксатиол-2-оны (VIIIб–д), а для хинонмоноимина (Va) только 1,3-бензоксазол-2-тион (IX).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H соединений (VIa–к, VIIб–к, VIIа–д, IX, X, XIII, XIV)

Номер соединения	Химические сдвиги, δ, м.д.		
	протонов гетероциклического или аминифенольного фрагментов	протонов групп –C(Ме)=N <sup>2</sup> –, NH, OH	протонов группы ArSO <sub>2</sub> или MeCO
VIa (ДМСО-d <sub>6</sub> )	7,71 д (1H, H <sup>d</sup> , J 1,8 Гц), 7,33 д (1H, H <sup>б</sup> , J 1,8 Гц), 2,29 с (3H, 7-Ме)	2,45 с (3H, Ме), 10,37 уш.с (1H, NH)	7,64? 7,86 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,7 Гц)
VIб (ДМСО-d <sub>6</sub> )	7,45 уш.с (1H, H <sup>d</sup> ), 2,27 уш.с (3H, 7-CH <sub>3</sub> ), 2,05 с (3H, 6-Ме)	2,45 уш.с (3H, Ме), 10,37 уш.с (1H, NH)	7,58? 7,70 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц)
VIв (ДМСО-d <sub>6</sub> )	7,11 уш.с (1H, H <sup>б</sup> ), 2,29 с (3H, 7-Ме), 2,08 с (3H, 4-Ме)	2,43 уш.с (3H, Ме), 10,21 уш.с (1H, NH)	7,32? 7,61 д.д (4H, 4-МеC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,8 Гц), 2,35 с (3H, 4-МеC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
VIг (ДМСО-d <sub>6</sub> )	7,11 уш.с (1H, H <sup>б</sup> ), 2,29 с (3H, 7-Ме), 2,08 с (3H, 4-Ме)	2,46 с (3H, Ме), 10,34 уш.с (1H, NH)	7,59? 7,71 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц)
VIд (ДМСО-d <sub>6</sub> )	7,15 с (1H, H <sup>б</sup> ), 3,07–3,16 м (1H, i-Pr), 2,10 с (3H, 4-Ме), 1,15 д (6H, i-Pr, J 6,6 Гц)	2,48 с (3H, Ме), 10,17 уш.с (1H, NH)	7,31? 7,60 д.д (4H, 4-МеC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,2 Гц), 2,35 с (3H, Ме в 4-МеC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
VIе (ДМСО-d <sub>6</sub> )	7,14 с (1H, H <sup>б</sup> ), 3,06–3,15 м (1H, i-Pr), 2,10 с (3H, 4-Ме), 1,13 д (6H, i-Pr, J 6,9 Гц)	2,47 с (3H, Ме), 10,29 уш.с (1H, NH)	7,58? 7,73 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,4 Гц)
VIж (ДМСО-d <sub>6</sub> )	7,06 уш.с (1H, H <sup>б</sup> ), 3,04–3,13 м (1H, i-Pr), 2,30 с (3H, 7-Ме), 1,14 д (6H, i-Pr, J 7,2 Гц)	2,42 с (3H, Ме), 1 0,21 уш.с (1H, NH)	7,31? 7,56 д.д (4H, 4-МеC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,8 Гц), 2,34 с (3H, МеC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
VIз (ДМСО-d <sub>6</sub> )	7,06 с (1H, H <sup>б</sup> ), 3,03–3,12 м (1H, i-Pr), 2,30 с (3H, 7-Ме), 1,11 д (6H, i-Pr, J 6,9 Гц)	2,45 с (3H, Ме), 10,34 уш.с (1H, NH),	7,58? 7,67 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,8 Гц)
VIи (ДМСО-d <sub>6</sub> )	7,32 с (1H, H <sup>7</sup> ), 2,14 с (3H, 4-Ме), 2,10 с (3H, 6-Ме)	2,44 с (3H, Ме), 10,04 уш.с (1H, NH)	7,30? 7,55 д.д (4H, 4-МеC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц), 2,34 с (3H, МеC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
VIк (ДМСО-d <sub>6</sub> )	7,33 с (1H, H <sup>7</sup> ), 2,14 с (3H, 4-Ме), 2,09 с (3H, 6-Ме)	2,48 с (3H, Ме), 10,15 уш.с (1H, NH)	7,59? 7,68 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,8 Гц)
VIIб (ДМСО-d <sub>6</sub> )	7,19 уш.с (1H, H <sup>d</sup> ), 2,22 уш.с (3H, 7-CH <sub>3</sub> ), 1,99 с (3H, 6-Ме)	2,42 уш.с (3H, Ме), 9,61 уш.с (1H, NH), 10,09 уш.с (1H, NH)	7,58? 7,70 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц)
VIIв (ДМСО-d <sub>6</sub> )	6,95 уш.с (1H, H <sup>б</sup> ), 2,23 с (3H, 7-Ме), 1,98 с (3H, 4-Ме)	2,40 уш.с (3H, Ме), 9,72 уш.с (1H, NH), 10,10 уш.с (1H, NH)	7,34? 7,76 д.д (4H, 4-МеC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,8 Гц), 2,35 с (3H, 4-МеC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
VIIг (ДМСО-d <sub>6</sub> )	6,93 уш.с (1H, H <sup>б</sup> ), 2,23 с (3H, 7-Ме), 1,98 с (3H, 4-Ме)	2,42 с (3H, Ме), 9,75 уш.с (1H, NH), 10,23 уш.с (1H, NH)	7,62? 7,89 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц)
VIIд (ДМСО-d <sub>6</sub> )	6,98 с (1H, H <sup>б</sup> ), 3,05–3,14 м (1H, i-Pr), 2,00 с (3H, 4-Ме), 1,13 д (6H, i-Pr, J 6,9 Гц)	2,45 с (3H, Ме), 9,71 уш.с (1H, NH), 10,08 уш.с (1H, NH)	7,39? 7,75 д.д (4H, 4-МеC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,2 Гц), 2,35 с (3H, Ме в 4-МеC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
VIIе (ДМСО-d <sub>6</sub> )	6,97 с (1H, H <sup>б</sup> ), 3,04–3,13 м (1H, i-Pr), 2,00 с (3H, 4-Ме), 1,10 д (6H, i-Pr, J 6,9 Гц)	2,44 с (3H, Ме), 9,73 уш.с (1H, NH), 10,20 уш.с (1H, NH)	7,62? 7,88 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,4 Гц)
VIIж (ДМСО-d <sub>6</sub> )	6,89 уш.с (1H, H <sup>б</sup> ), 3,02–3,11 м (1H, i-Pr), 2,23 с (3H, 7-Ме), 1,12 д (6H, i-Pr, J 7,2 Гц)	2,40 с (3H, Ме), 9,65 уш.с (1H, NH), 10,09 уш.с (1H, NH)	7,39? 7,75 д.д (4H, 4-МеC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,8 Гц), 2,34 с (3H, МеC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
VIIз (ДМСО-d <sub>6</sub> )	6,87 уш.с (1H, H <sup>б</sup> ), 3,03–3,12 м (1H, i-Pr), 2,24 с (3H, 7-Ме), 1,10 д (6H, i-Pr, J 7,2 Гц)	2,42 с (3H, Ме), 9,69 уш.с (1H, NH), 10,11 уш.с (1H, NH)	7,60? 7,88 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,8 Гц)
VIIи (ДМСО-d <sub>6</sub> )	7,07с (1H, H <sup>7</sup> ), 2,08 с (3H, 4-Ме), 2,00 с (3H, 6-Ме)	2,42 с (3H, Ме), 9,72 уш.с (1H, NH), 9,94 уш.с (1H, NH)	7,38? 7,78 д.д (4H, 4-МеC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц), 2,34 с (3H, МеC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
VIIк (ДМСО-d <sub>6</sub> )	7,08 с (1H, H <sup>7</sup> ), 2,08 с (3H, 4-Ме), 2,00 с (3H, 6-Ме)	2,45 с (3H, Ме), 9,75 уш.с (1H, NH), 10,03 уш.с (1H, NH)	7,60? 7,88 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,8 Гц)

Номер соединения	Химические сдвиги, $\delta$ , м.д.		
	протонов гетероциклического или аминофенольного фрагментов	протонов групп $-C(Me)=N^2-$ , NH, OH	протонов группы $ArSO_2$ или $MeCO$
VIIIa (DMCO-d <sub>6</sub> )	7,69 уш.с (1H, H <sup>4</sup> ), 7,27 уш.с (1H, H <sup>6</sup> ), 2,37 с (3H, 7-Me)	10,06 уш.с (1H, NH)	2,04 с (3H, Me)
VIIIб (DMCO-d <sub>6</sub> )	7,21 с (1H, H <sup>6</sup> ), 2,30 с (3H, 7-Me), 2,14 с (3H, 4-Me)	9,54 уш.с (1H, NH)	2,05 с (3H, Me)
VIIIв (DMCO-d <sub>6</sub> )	7,23 с (1H, H <sup>6</sup> ), 3,10–3,19 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,14 с (3H, 4-Me), 1,23 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	9,58 уш.с (1H, NH)	2,05 с (3H, Me)
VIIIг (DMCO-d <sub>6</sub> )	7,08 с (1H, H <sup>6</sup> ), 3,22–3,32 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,29 с (3H, 7-Me), 1,18 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 7,2 Гц)	9,55 уш.с (1H, NH)	2,04 с (3H, Me)
VIIIд (DMCO-d <sub>6</sub> )	7,28 с (1H, H <sup>7</sup> ), 2,19 с (3H, 6-Me), 2,14 с (3H, 4-Me)	9,39 уш.с (1H, NH)	2,06 с (3H, Me)
IX (DMCO-d <sub>6</sub> )	7,60 уш.с (1H, H <sup>4</sup> ), 7,08 уш.с (1H, H <sup>6</sup> ), 2,35 с (3H, 7-Me)	13,70 уш.с (1H, NH), 9,99 уш.с (1H, NH)	2,04 с (3H, Me)
X (DMCO-d <sub>6</sub> )	7,68 уш.с (1H, H <sup>4</sup> ), 7,42 уш.с (1H, H <sup>6</sup> ), 2,20 с (3H, 7-Me)	9,82 уш.с (1H, OH), 9,09 уш.с (1H, NH)	1,99 с (3H, Me)
XIII (DMCO-d <sub>6</sub> )	7,83 д (1H, H <sup>4</sup> , <i>J</i> 1,5 Гц), 7,63 д (1H, H <sup>7</sup> , <i>J</i> 9,0 Гц), 7,41–7,44 д.д (1H, H <sup>6</sup> , <i>J</i> 9,0, 1,5 Гц),	10,20 уш.с (1H, NH)	8,89 д (1H, H <sup>3</sup> , <i>J</i> 2,4 Гц), 8,21–8,24 д.д (1H, H <sup>5</sup> , <i>J</i> 8,7 Гц), 7,06 д (1H, H <sup>6</sup> , <i>J</i> 8,7 Гц)
XIV (DMCO-d <sub>6</sub> )	7,33 д (1H, H <sup>7</sup> , <i>J</i> 9,0 Гц), 6,83–6,85 д.д (1H, H <sup>6</sup> , <i>J</i> 9,0, 1,8 Гц), 6,80 д (1H, H <sup>4</sup> , <i>J</i> 1,8 Гц)	13,58 уш.с (1H, NH), 8,16 уш.с (1H, NH)	6,98?7,08 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,7 Гц), 2,24 с (3H, MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )



R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H (а); R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=Me, R<sup>2</sup>=H (б); R<sup>3</sup>=Me, R<sup>1</sup>=*i*-Pr, R<sup>2</sup>=H (в); R<sup>1</sup>=Me, R<sup>3</sup>=*i*-Pr, R<sup>2</sup>=H (г); R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Me, R<sup>1</sup>=H (д).

Схема 3

Строение соединений (VIIIa–д, IX, X) доказано на основании данных элементного анализа индивидуально выделенных веществ, спектров ЯМР <sup>1</sup>H и ИК-спектров. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H 5-ацетиламино-1,3-бензоксатиол-2-онов (VIIIa–д) присутствуют два (VIIIa) или один (VIIIб–д) синглет протонов водорода ароматического ядра 1,3-бензоксатиол-2-она, уширенный синглет атома водорода группы NH и характерный набор сигналов, соответствующих протонам алкильных заместителей и ацетильной группы.

1,3-Бензоксазол-2-тион (IX) согласно спектральным данным также как соединения (VIIб–к) существует в тионной форме. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H

присутствует два уширенных синглета атомов водорода групп NH, а сигналы протонов ароматического ядра и метильных групп 1,3-бензоксазол-2-тиона (IX) сдвинуты в более сильное поле по сравнению с 5-ацетиламино-1,3-бензоксатиол-7-метил-2-оном (VIIIa). В ИК-спектре присутствует широкая полоса поглощения в области 3300–3100 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии групп NH, отсутствует поглощение в областях, характерных для групп –OH, –SCN, –NCS, –SH.

Ранее установлено, что направление реакции роданирования N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов определяется энергией НСМО исходного хинонмоноимина – хинонимины с низким значением энергии НСМО реагируют с роданид-ионом по атому серы с орбитальным контролем (N-арил-, N-сульфонил-, N-бензимидаилпроизводные [4, 11]), с высоким – по атому азота под зарядовым контролем (N-[4-метилфенил]-1,4-бензохинонмоноимина [1]). Согласно квантово-химическим расчетам в зависимости от величины энергии НСМО хинонмоноимины без заместителей в хиноидном ядре можно выстроить в следующей последовательности 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- (-324,12 кДж/моль) > > PhSO<sub>2</sub>N=C(Me)- (-360,27 кДж/моль) > > MeC(O)- (-366,65 кДж/моль) > PhSO<sub>2</sub>- (-383,05 кДж/моль) > 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- (-383,32 кДж/моль). В соответствии с экспериментальными данными для первого представителя данного ряда (N-(4-метилфенил)-1,4-бензохинонмоноимин) присоединение иона SCN<sup>-</sup> происходит атомом азота [1], а для N-арилсульфонил-1,4-



бензохинонмоноимина — атомом серы [3]. Роданирование остальных хинонмоноиминов ввиду сложности их выделения в кристаллическом виде ранее не исследовалось. На основании представленных данных можно предположить, что роданирование последнего представителя данного ряда — N-(2,4-динитрофенил)-1,4-бензохинонмоноимина должно протекать строго атомом серы роданид-иона.

С целью проверки данного предположения мы провели реакцию N-(2,4-динитрофенил)-1,4-бензохинонмоноимина (XI) с роданидом калия и для получения спектральных характеристик в идентичных условиях повторили реакцию N-(4-метилфенил)-1,4-бензохинонмоноимина (XII) с KSCN, результаты которой представлены в работе [1]. Как и ожидалось, роданирование хинонмоноимина (XI) протекает атомом серы роданид-иона — получен 5-(2,4-динитрофенил)амино-1,3-бензоксатиол-2-он (XIII), а хинонмоноимина (XII) — атомом азота роданид-иона, получен 5-(4-метилфенил)амино-1,3-бензоксазол-2-тион (XIV) (схема 4).

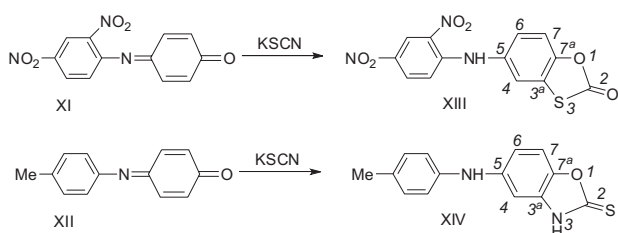


Схема 4

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения (XIII) присутствует 2 набора сигналов трех атомов водорода арильного фрагмента и трех атомов водорода ароматического ядра 1,3-бензоксатиол-2-она (табл. 3). Спектральные характеристики соединения (XIV) соответствуют литературным данным [1] (табл. 3). Уширенные синглеты атомов водорода групп NH 1,3-бензоксазол-2-тиона (XIV) проявляются с химическими сдвигами  $\delta$  13,58 и 8,16 м.д., а атома водорода группы NH 1,3-бензоксатиол-2-она (XIII) — с химическим сдвигом  $\delta$  10,20 м.д.

Согласно квантово-химическим расчетам введение алкильных заместителей в хиноидное ядро хинонмоноимина повышает энергию его НСМО, что особенно существенно для 3,5-диметилпроизводных. Это должно приводить к увеличению доли продуктов, образующихся через стадию присоединения роданид-иона атомом азота. Так, энергия НСМО 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (IVи) составляет  $-341,00$  кДж/моль. Согласно эксперименту, процентное содержание продуктов роданирования хинонмоноимина (IVи) — 1,3-бензоксазол-2-тионов (VIIи, к), образующихся через стадию присоединения роданид-иона атомом азота, является наибольшим (34 и 56%) (табл. 2), что подтверждает расчетные данные.

Таким образом, в настоящей работе установ-

лено, что присоединение роданид-иона к N-[арилсульфолимино(метил)метил]- и N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминам происходит по схеме 1,4-присоединения, которое может идти как атомом серы, так и атомом азота. Образовавшийся продукт затем циклизуется с образованием соответствующего 1,3-бензоксатиол-2-она или 1,3-бензоксазол-2-тиона. Направление реакции зависит от величины энергии НСМО исходного хинонмоноимина — для хинонмоноиминов с низкой энергией НСМО 1,4-присоединение идет атомом серы роданид-иона с орбитальным контролем, для хинонмоноиминов с высокой энергией НСМО — атомом азота роданид-иона с зарядовым контролем. Для N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов, величина энергии НСМО которых ниже, чем у N-[арилсульфолимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов получены, в основном, 5-ацетиламино-1,3-бензоксатиол-2-оны, образующиеся по первой схеме.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на приборе Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц относительно ТМС в  $\text{CHCl}_3$  для соединений (IVа–м) и в  $\text{DMSO}-d_6$  для соединений (IIIа–м, IVа–к, VIа–к, VIIб–к, VIIIа–д, IX, X, XIII, XIV). Для ТСХ применяли пластины Silufol UV-254. В качестве растворителя использовали хлороформ, элюент — бензол–гексан, 10:1, проявление УФ светом.

Квантово-химические расчеты проводились с использованием программы пакета Firefly QC [12], который частично основан на исходном коде пакета GAMESS (US) [13]. Молекулярная структура исследуемых соединений была рассчитана в рамках теории функционала плотности, с применением функционала B3LYP. Для расчетов использовался стандартный базисный набор 6-31+G(d).

4-Амино-N-[арилсульфолимино(метил)метил]фенолы (IIIа–з, к, м) получены ацилированием 1,4-аминофенолов (Iа–ж) соответствующими N-[арилсульфолимино(метил)метил]хлоридами (IIа, б) в смеси ДМФА– $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , 1:3 в присутствии безводного ацетата натрия по методике, описанной в работе [14]. Полученные аминофенолы (IIIа–з, к, м) перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты.

N-[Арилсульфолимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимин (IVа–з, к, м) получены окислением соответствующих N-замещенных 4-аминофенолов тетраацетатом свинца в уксусной кислоте по методике [14]. Полученные хинонмоноимины (IVа–з, к, м) перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  аминофенолов (IIIа–м) и хинонмоноимин (IVа–з, к, м) представлены в таблице 1, выходы, температуры плавления, данные элементного анализа — в табл. 4.

N-ацетил-1,4-бензохинонмоноимин (Va–

Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа исходных соединений (IIIа–з, к, м, IVа–з, к, м) и продуктов реакции (VIа, в, г, ж, з, VIIIб–д, IX, XIII)

Номер соединения	T <sub>пл</sub> , °C	Выход, %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
IIIа	184	65	8,07; 8,31	9,22; 9,50	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	8,27	9,46
IIIб	155–157	58	7,92; 8,25	8,78; 9,06	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,94	9,09
IIIв	162–163	45	8,16; 8,44	9,53; 9,76	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	8,43	9,65
IIIг	180,0–181,5	64	7,53; 7,80	8,84; 9,09	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,94	9,09
IIIд	201–202	50	7,69; 8,12	8,51; 8,88	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,77	8,90
IIIе	202	71	7,33; 7,64	8,42; 8,73	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,35	8,42
IIIж	186	42	7,51; 7,89	8,91; 9,26	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,77	8,90
IIIз	170,5–172	49	6,92; 7,35	8,30; 8,59	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,35	8,42
IIIк	176–177	51	8,00; 8,26	9,03; 9,41	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,94	9,09
IIIм	212–214	70	7,90; 8,15	9,06; 9,33	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,94	9,09
IVа	152,5? 154,0	46	8,07; 8,36	9,31; 9,65	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	8,32	9,52
IVб	146,5? 147,0	61	7,73; 7,90	8,95; 9,24	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,99	9,14
IVв	195–197	66	8,41; 8,62	9,53; 9,71	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	8,48	9,71
IVг	170,0–171,5	61	7,96; 8,14	9,03; 9,30	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,99	9,14
IVд	140–141	78	7,55; 7,82	8,97; 9,16	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,82	8,95
IVе	157,0–158,5	65	7,39; 7,54	8,36; 8,52	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,39	8,46
IVж	164–165	98	7,61; 7,83	8,90; 9,15	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,82	8,95
IVз	171–172	83	7,29; 7,46	8,33; 8,52	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,39	8,46
IVк	146,0–147,5	46	8,04; 8,29	9,16; 9,35	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,99	9,14
IVм	190–192	92	7,97; 8,16	9,03; 9,28	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,99	9,14
VIа	118,5–120,0	100	6,99; 7,23	16,05; 16,34	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	7,06	16,16
VIв	253,5–255,0	93	7,15; 7,40	16,28; 16,53	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	7,17	16,42
VIг	187–189	92	6,68; 6,92	15,43; 15,69	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	6,82	15,61
VIж	223–224	85	6,60; 6,84	15,32; 15,55	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	6,69	15,32
VIз	219–220	95	6,27; 6,53	14,38 14,67	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	6,38	14,61
VIIIб	234–235	95	5,74; 5,97	13,36; 13,50	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> S	5,90	13,51
VIIIв	178–180	98	5,07; 5,28	11,86; 12,09	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> S	5,28	12,09
VIIIг	187–188	65	5,16; 5,40	12,01; 12,33	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> S	5,28	12,09
VIIIд	218–220	67	5,73; 5,91	13,44; 13,72	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> S	5,90	13,51
IX	315	30	12,61; 12,83	14,43; 14,65	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	12,60	14,43
XIII	193–195	70	12,49; 12,69	9,58; 9,73	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S	12,61	9,62

з) получены окислением соответствующих N-ацетил-4-аминофенолов оксидом серебра (I) в хлороформе по методике, описанной в работе [9], а N-ацетил-1,4-бензохинонмоноимин (Vд) – окислением соответствующего N-ацетил-4-аминофенола тетраацетатом свинца в этилацетате по методике [10]. Хинонмоноимины (Va–г) перекристаллизовывали из смеси бензол-гексан, хинонмоноимин (Vд) – из петролейного эфира.

Спектральные характеристики хинонмоноими-

нов (IVи, л) приведены в работе [7], (Vб–г) – в работе [9], (Vд) – в работе [10]. Характеристики хинониминнов (IVи, л, Va–д) соответствуют литературным данным: (IVи, л) [7], (Vб–г) [9], (Vд) [10].

N-(2,4-Динитрофенил)-1,4-бензохинонмоноимин (XI) синтезирован по методике [15], N-(4-метилфенил)-1,4-бензохинонмоноимина (XII) – по методике [16].

Взаимодействие хинониминнов (IVа–к,

Va–д, XI, XII) с роданидом калия. К раствору 2 ммоль хинонимина в 15 мл ледяной уксусной кислоты добавляли 4 ммоль роданида калия. Перемешивали и оставляли на 12 ч. После обесцвечивания реакционного раствора добавляли воду до полного осаждения осадка. Осадок отфильтровывали и промывали водой, перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  всех образующихся продуктов (VIa–к, VIIб–к, VIIIa–д, IX, X, XIII, XIV) представлены в табл. 3. Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа индивидуально выделенных продуктов реакции — в табл. 4.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Взаимодействие N-(p-толил)-1,4-бензохинонмоноимина с роданистоводородной кислотой* / К.С. Бурмистров, Н.В. Торопин, С.И. Бурмистров, В.М. Ничволода // Журн. орган. химии. — 1992. — Т.28. — С.1900-1904.
2. *Rajappa S., Shenoy S.J. Quinon-imides: regioselectivity of nucleophilic attack on N-alkanesulphonyl-N'-alkanoyl-1,4-benzoquinone-imines* // Tetrahedron. « 1986. — Vol.42. — № 20. — P.5739-5746.
3. *Роданирование N-арилсульфонил-, N-ароил- и N-[(N-арилсульфонил)-бензимидаил]-1,4-бензохинонмоноиминов* / Авдеенко А.П., Пироженко В.В., Коновалова С.А., Романьков Д.А., Паламарчук Г.В., Шишкин О.В. // Журн. орган. химии. — 2009. — Т.45. — С.419-426.
4. *Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Романьков Д.А. Роданирование N-арилсульфонил-N'-ароил-1,4-бензохинондииминов* // Вопр. химии и хим. технологии. — 2009. — № 1. — С.9–13.
5. *Синтез и роданирование N-алкил(трифторметил)-сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов* / Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Михайличенко О.Н., Шеляженко С.В., Пироженко В.В., Ягупольский Л.М. // Журн. орган. химии. — 2011. — Т.47. — С.513-522.
6. *Loos R., Kobayashi S., Mayr H. Ambident reactivity of the thiocyanate anion revisited: can the product ratio be explained by the hard soft acid base principle* // J. Am. Chem. Soc. — 2003. — Vol.125. — P.14126-14132.

7. *Синтез, рентгеноструктурный анализ и спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$  N-[N-арилсульфонил(арил)имидоил]-1,4-бензохинониминов — производных N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинонмоноиминов* / А.П. Авдеенко, В.В. Пироженко, Л.М. Ягупольский, И.Л. Марченко // Журн. орган. химии. — 2001. — Т.37. — С.1043-1051.

8. *Марченко И.Л. Структура и реакционная способность N-ацил-, N-[N-арилсульфонил(арил)имидоил]-1,4-бензохинониминов: Дис...канд хим. наук: 02.00.03. — Днепропетровск: УГХТУ, 2002. — 174 с.*

9. *Гидрогалогенирование N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов* / Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н., Леденёва О.П., Вакуленко А.В. // Журн. орган. химии. — 2011. — Т.47. — С.223-237.

10. *Fernando C.R., Calder I.C., Ham K.N. Studies on the Mechanism of Toxicity of Acetaminophen. Synthesis and Reactions of N-Acetyl-2,6-dimethyl- and N-Acetyl-3,5-dimethyl-p-benzoquinone Imines* // J. Med. Chem. « 1980. — Vol.23. — № 11. — P.1153-1158.

11. *Романьков Д.А. Взаимодействие N-замещённых 1,4-бензохинониминов с арилсульфинатами натрия и роданидом калия: Дис...канд хим. наук: 02.00.03. — Днепропетровск: УГХТУ, 2009. — 252 с.*

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

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

14. *N-[N-Арен(алкан)сульфонилбензимидаил]-производные p-хинониминов* / А.П. Авдеенко, К.С. Бурмистров, В.Л. Дубина, В.И. Скрипец // Укр. хим. журн. — 1980. — Т.46. — № 10. — С.1081–1083.

15. *Авдеенко А.П. Синтез, реакции и применение N-замещённых p-хинониминов: Дис...канд. хим. наук: 02.00.03. Днепропетровск: ДХТИ, 1974. — 180 с.*

16. *Синтез N-(4-метилфенил)-1,4-бензохинонмоноимина (XII)*

Поступила в редакцию 6.02.2012