

УДК 547.567.5

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

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

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

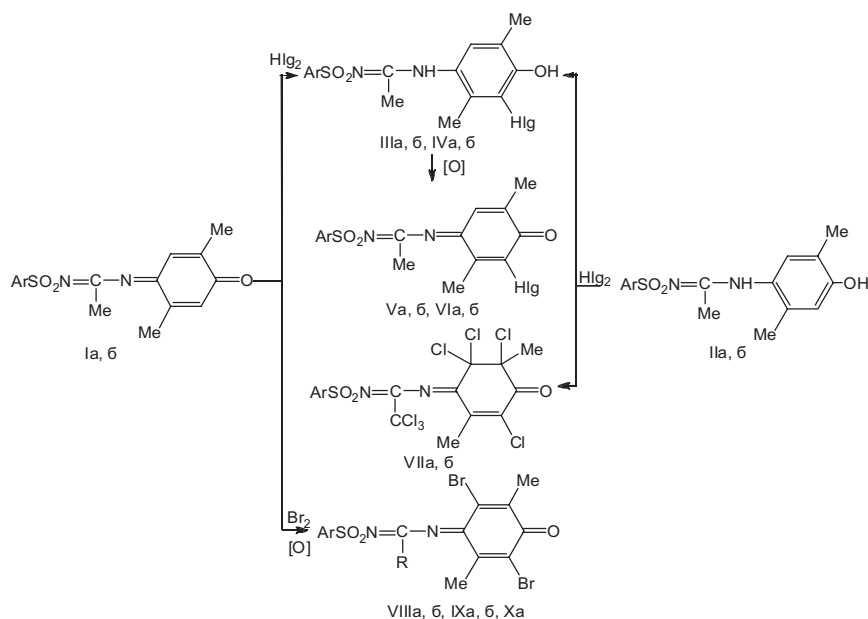
При галогенировании 2,5-диалкил-n-[арилсульфолимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм получены продукты различной степени галогенирования. Впервые обнаружено галогенирование метильной группы фрагмента  $ArSO_2N=C(Me)-N=$  и получены конформеры циклогексеновых соединений, в которых метильная группа у  $sp^3$ -гибризованного атома углерода находится как в экваториальном, так и в аксиальном положении.

Ранее синтезированы различные N-[арилсульфолимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины [1,2], изучены их реакции с роданидом калия [2], со спиртами [3], азидом натрия [4], арилсульфинатами натрия [5]. Галогенирование данных хинонмоноиминов ранее не исследовалось.

Целью настоящей работы является выявление особенностей галогенирования 2,5-диалкил-N-[арилсульфолимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов. Хлорирование хинонмоноиминов проводили газообразным хлором до полного насыщения реакционного раствора хлором, бромирование — раствором брома в соответствующем

растворителе с соотношением, 1:5. В качестве растворителей использовали хлороформ, уксусную кислоту, ДМФА и смесь ДМФА–AcOH, 1:5.

В результате галогенирования N-[арилсульфолимино(метил)метил]-2,5-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (Ia, б) и N-[арилсульфолимино(метил)метил]-2,5-диметил-4-аминофенолов (IIa, б) получены 4-аминофенолы (IIIa, б, IVa, б), циклогексеновые («полухиноидные») соединения (VIIa, б) и хинонмоноимины (VIIIa, б, IXa, б, Xa) (схема 1, табл. 1, 2). Аминофенолы (IIIa, б, IVa, б) были получены также встречным синтезом —



Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (a), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б); Hlg = Cl (III, V), Br (IV, VI); R = CH<sub>2</sub>Br (VIII), CHBr<sub>2</sub> (IX), CBr<sub>3</sub> (X).

Схема 1

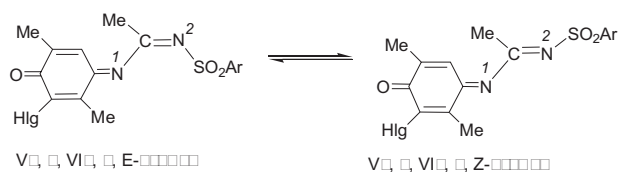
Условия хлорирования хинонмоноиминов (Ia, б, XIa, б XXIa, б), аминофенолов (IIa, б, XIIa, б, XXIIa, б)

Исходное соединение	Растворитель	Концентрация исходного вещества, моль/л	Температура реакции, °С	Продукты реакции (выход, %)
Ia	CHCl <sub>3</sub>	0,61	35	IIIa <sup>б</sup> (56)
	AcOH	0,61	40	IIIa <sup>а</sup> (60)
Iб	CHCl <sub>3</sub>	0,71	35	IIIб <sup>б</sup> (61)
	AcOH	0,71	35	IIIб <sup>а</sup> (58)
IIa	CHCl <sub>3</sub>	0,60	35	VIIa <sup>б</sup> (77)
	AcOH	0,60	40	VIIa <sup>о</sup> (68)
IIб	CHCl <sub>3</sub>	0,70	30	IIIб <sup>а</sup> (61)
	AcOH	0,70	45	VIIб <sup>о</sup> (65)
XIa	CHCl <sub>3</sub>	0,69	30	XIIIa <sup>а</sup> (76)
	AcOH	0,69	25	XX <sup>а</sup> (60)
	DMF	0,69	25	XX <sup>а</sup> (68)
XIб	CHCl <sub>3</sub>	0,68	30	XIIIб <sup>а</sup> (63)
	AcOH	0,68	35	XIIIб <sup>о</sup> (61)
	DMF	0,68	35	XIIIб <sup>а</sup> (69)
XIIa	CHCl <sub>3</sub>	0,69	30	XX <sup>а</sup> (64)
	AcOH	0,69	45	XX <sup>о</sup> (76)
	DMF	0,69	45	XX <sup>о</sup> (69)
XIIб	CHCl <sub>3</sub>	0,69	30	XIIIб <sup>б</sup> (74)
	AcOH	0,69	45	XIIIб <sup>а</sup> (82)
XXIa	AcOH	0,69	55	XXXVIa <sup>а</sup> (14); XXXVIIIa <sup>а</sup> (86)
	DMF	0,69	60	XXXVIa <sup>о</sup> (66); XXXVIIIa <sup>о</sup> (34)
XXIб	CHCl <sub>3</sub>	0,53	25	XXXVIб <sup>а</sup> (21); XXXVIIIб <sup>а</sup> (79)
	AcOH	0,53	30	XXIIIб <sup>о</sup> (71)
	DMF	0,53	30	XXXVIб <sup>о</sup> (25); XXXVIIIб <sup>о</sup> (75)
XXIIa	CHCl <sub>3</sub>	0,69	25	XXIIIa <sup>а</sup> (87)
	AcOH	0,69	35	XXXVIa <sup>а</sup> (21); XXXVIIIa <sup>а</sup> (79)
	DMF	0,69	40	XXXVIa <sup>а</sup> (19); XXXVIIIa <sup>а</sup> (81)
XXIIб	CHCl <sub>3</sub>	0,66	25	XXVб <sup>а</sup> (79)
	AcOH	0,66	25	XXIXб <sup>о</sup> (80)
	DMF	0,66	50	XXIXб <sup>о</sup> (76)

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

гидрогалогенированием хинонмоноиминов (Ia, б). Хинонмоноимины (Va, б, VIa, б) получены в результате окисления 4-аминофенолов (IIIa, б, IVa, б) тетраацетатом свинца в уксусной кислоте, при галогенировании соединений (Ia, б, IIa, б) они не образуются.

Характерной особенностью спектров ЯМР <sup>1</sup>H хинонмоноиминов (Va, б, VIa, б) является наличие двойного набора сигналов, что ранее наблюдалось в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H исходных хинонмоноиминов (Ia, б) [2] и обусловлено проявлением Z,E-изомеризации атома азота N<sup>2</sup>, так как процесс Z,E-изомеризации хинониминного атома азота N<sup>1</sup> в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H хинонмоноиминов (Va, б, VIa, б) невозможен из-за наличия заместителя в положении 5 хиноидного ядра. Согласно данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H хинонмоноиминов (Va, б, VIa, б) содержание E-изомера составляет от 75 до 77%, так как он является термодинамически более выгодным [4], чем Z-изомер.



При хлорировании аминофенолов (IIa, б) удалось выделить в индивидуальном виде продукты максимальной степени хлорирования – циклогексеновые соединения (VIIa, б) (табл. 1). В случае бромирования хинонмоноиминов (Ia, б) были выделены сложные смеси продуктов, их анализ проводился после окисления реакционной смеси, так как спектры ЯМР <sup>1</sup>H хинонмоноиминов более информативны. В результате получены смеси хинонмоноиминов (VIIa, IXa, Xa) и (VIIб, IXб) (табл. 2).

Для всех соединениях (VIIa, б, VIIIa, б, IXa, б, Xa) обнаружено галогенирование метильной

Условия бромирования хинонмоноиминов (Ia, б, XIa, б, XXIa, б, XXIVб, XXVIб), аминифенолов (IIa, б, XIIa, б, XXIIa, б)

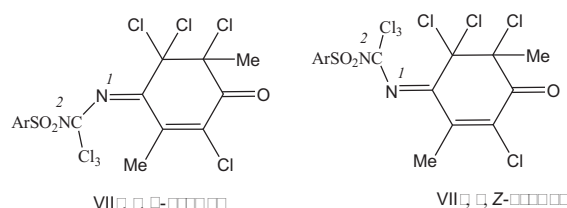
Исходное соединение	Растворитель	Концентрация исходного вещества, моль/л	Температура реакции, °С	Продукты реакции (выход, %)
Ia	CHCl <sub>3</sub>	0,60	45	VIIIa <sup>a</sup> (35); Xa <sup>a</sup> (65)
	AcOH	0,60	50	IXa <sup>a</sup> (72); Xa <sup>a</sup> (28)
Iб	CHCl <sub>3</sub>	0,71	45	VIIIб <sup>a</sup> (20); IXб <sup>a</sup> (80)
	AcOH	0,71	70	VIIIб <sup>a</sup> (28); IXб <sup>a</sup> (72)
IIa	CHCl <sub>3</sub>	0,60	45	IVa <sup>b</sup> (72)
	AcOH	0,60	70	IVa <sup>b</sup> (63)
IIб	CHCl <sub>3</sub>	0,53	45	IVб <sup>a</sup> (87)
	AcOH	0,61	70	IVб <sup>a</sup> (66)
XIa	CHCl <sub>3</sub>	0,69	45	XVIII <sup>b</sup> (69)
	AcOH	0,69	60	XVIII <sup>a</sup> (70)
	DMF	0,69	60	XVIIa <sup>b</sup> (79); XIXa <sup>b</sup> (21)
XIб	CHCl <sub>3</sub>	0,66	40	XIVб <sup>b</sup> (64)
	AcOH	0,66	50	XIVб <sup>a</sup> (55)
	DMF	0,66	70	XVIIб <sup>b</sup> (73)
XIIa	CHCl <sub>3</sub>	0,69	40	XIVa <sup>a</sup> (70)
	DMF	0,69	65	XIXa <sup>b</sup> (63)
XIIб	CHCl <sub>3</sub>	0,66	45	XIVб <sup>a</sup> (75)
	DMF	0,66	70	XVIIб <sup>b</sup> (22); XIXб <sup>b</sup> (77)
XXIa	CHCl <sub>3</sub>	0,56	45	XXXIa <sup>a</sup> (55); XXXIIa <sup>a</sup> (45)
	AcOH	0,56	60	XXXIVa <sup>b</sup> (66); XXXVa <sup>b</sup> (34)
XXIб	CHCl <sub>3</sub>	0,53	30	XXXIVб <sup>b</sup> (55); XXXVIIб <sup>b</sup> (45)
	AcOH	0,53	45	XXXVIIб <sup>b</sup> (58); XXXVIIIб <sup>b</sup> (42)
	DMF	0,53	60	XXVIIб <sup>b</sup> (39); XXVIIIб <sup>b</sup> (61)
XXIIa	CHCl <sub>3</sub>	0,69	25	XXXIa <sup>a</sup> (62); XXXIIa <sup>a</sup> (38)
	AcOH	0,69	35	XXXIVa <sup>b</sup> (56); XXXVa <sup>b</sup> (44)
XXIIб	CHCl <sub>3</sub>	0,66	30	XXVIIб <sup>b</sup> (55); XXVIIIб <sup>b</sup> (45)
	AcOH	0,66	70	XXVIб <sup>b</sup> (75)
	DMF	0,66	70	XXVIIб <sup>b</sup> (60); XXVIIIб <sup>b</sup> (40)
XXIVб	CHCl <sub>3</sub>	0,54	40	XXXIVб <sup>b</sup> (43); XXXVIIб <sup>b</sup> (57)
	DMF	0,54	60	XXXб <sup>b</sup> (76)
	DMF:AcOH	0,54	50	XXXб <sup>b</sup> (65)
XXVIб	CHCl <sub>3</sub>	0,50	30	XXXIб <sup>a</sup> (40); XXXIIIб <sup>a</sup> (60)
	AcOH	0,55	50	XXXVIIб <sup>b</sup> (30)
	DMF	0,55	60	XXXб <sup>b</sup> (67)
	DMF:AcOH	0,55	50	XXVIIб <sup>a</sup> (64); XXVIIIб <sup>a</sup> (36)

Примечание: <sup>a</sup> – выпадает в осадок после окончания бромирования в течение суток; <sup>b</sup> – высаживается водой; <sup>в</sup> – после выпаривания хлороформа образуется маслообразная масса, которая при добавлении AcOH кристаллизуется.

группы имидоильного фрагмента. Причем, при бромировании получены продукты различной степени бромирования метильной группы – CH<sub>2</sub>Br (VIIIa, б), CHBr<sub>2</sub> (IXa, б), CBr<sub>3</sub> (Xa). Ранее при галогенировании N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов наблюдалось галогенирование метильных групп хиноидного ядра хинонмоноиминов [6,7].

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений (VIIa, б) присутствует двойной набор сигналов (табл. 3). Циклогексеновые соединения (VIIa, б) могут существовать в виде двух Z- и E-изомеров по отношению к двойной связи C=N циклогексенового ядра. Ранее установлено, что в соединениях, содержащих в положении 3 метильную группу, а в положении 5

– атом хлора и метильную группу у sp<sup>3</sup>-гибризованного атома углерода, Z-изомер является конформационно более стабильным [7]. На основании этого мы предположили, что заместитель у атома азота транс-расположен по отношению к двойной связи циклогексенового ядра, и соединения (VIIa, б) существуют в виде Z-изомера.



Спектры ЯМР <sup>1</sup>H продуктов галогенирования (Va, б – IXa, б, Xa, XIVa, б – XVIIa, б, XVIII, XIXa, б, XX, XXIIIa, б, XXIVб, XXVa, б, XXVIa, б, XXVIIб – XXXIб, XXXIIIб, XXXIVa, б, XXXVa, XXXVIa, б, XXXVIIб, XXXVIIIa, б)

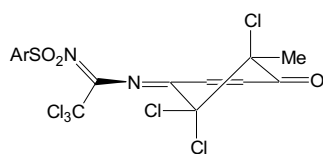
№ соединения	Химический сдвиг, δ, м.д.		
	протонов аминифенольного, хиноидного или циклогексенового ядра	протонов групп C(R)=N <sup>2</sup> , NH, OH	протонов группы ArSO <sub>2</sub>
1	2	3	4
Va (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (77%): 6,53 к (1H, H <sup>3</sup> , J 0,9 Гц), 2,26 с (3H, Me <sup>5</sup> , J 1,5 Гц), 2,09 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> , J 1,2 Гц)	2,28 с (3H, Me)	7,30–7,77 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц), 2,43 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Z-изомер (23%): 6,74 к (1H, H <sup>3</sup> , J 0,9 Гц), 2,26 с (3H, Me <sup>5</sup> , J 1,5 Гц), 2,08 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> , J 1,2 Гц)	2,70 уш.с (3H, Me)	7,32–7,87 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> )
Vб (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (76%): 6,56 к (1H, H <sup>3</sup> , J 0,9 Гц), 2,28 с (3H, Me <sup>5</sup> , J 1,5 Гц), 2,12 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> , J 1,2 Гц)	2,30 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 (24%): 6,74 к (1H, H <sup>3</sup> , J 0,9 Гц), 2,28 с (3H, Me <sup>5</sup> , J 1,5 Гц), 2,11 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> , J 1,2 Гц)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,50–7,92 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,7 Гц)
VIa (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (76%): 6,52 к (1H, H <sup>3</sup> , J 0,9 Гц), 2,30 с (3H, Me <sup>5</sup> , J 1,5 Гц), 2,11 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> , J 1,2 Гц)	2,29 с (3H, Me)	7,30–7,77 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,7 Гц), 2,43 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Z-изомер (24%): 6,73 к (1H, H <sup>3</sup> , J 0,9 Гц), 2,30 с (3H, Me <sup>5</sup> , J 1,5 Гц), 2,10 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> , J 1,2 Гц)	2,70 с (3H, Me)	7,33–7,88 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,5 Гц), 2,43 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
VIб (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (75%): 6,55 к (1H, H <sup>3</sup> , J 0,9 Гц), 2,32 с (3H, Me <sup>5</sup> , J 1,5 Гц), 2,13 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> , J 1,2 Гц)	2,30 с (3H, Me)	7,50–7,85 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,7 Гц)
	Z-изомер (25%): 6,73 к (1H, H <sup>3</sup> , J 0,9 Гц), 2,32 с (3H, Me <sup>5</sup> , J 1,5 Гц), 2,12 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> , J 1,2 Гц)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,51–7,91 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,7 Гц)
VIIa (CDCl <sub>3</sub> )	Конформер А: (68%): 2,49 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 2,18 с (3H, Me <sup>6</sup> )		7,36–7,89 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц), 2,46 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Конформер Б: (32%): 2,43 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 2,18 с (3H, Me <sup>6</sup> )		7,34–7,86 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 7,5 Гц), 2,45 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
VIIб (CDCl <sub>3</sub> )	Конформер А: (69%): 2,49 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 2,19 с (3H, Me <sup>6</sup> )		7,55–7,95 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 9,0 Гц)
	Конформер Б: (31%): 2,43 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 2,19 с (3H, Me <sup>6</sup> )		7,53–7,93 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,4 Гц)
VIIIa (CDCl <sub>3</sub> )	2,37 с (3H, Me <sup>5</sup> ), 2,32 с (3H, Me <sup>2</sup> )	4,27 уш.с (2H, CH <sub>2</sub> Br)	7,32–7,78 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,4 Гц), 2,44 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
VIIIб (CDCl <sub>3</sub> )	2,39 с (3H, Me <sup>5</sup> ), 2,33 с (3H, Me <sup>2</sup> )	4,27 уш.с (2H, CH <sub>2</sub> Br)	7,52–7,86 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,7 Гц)
IXa (CDCl <sub>3</sub> )	2,38 с (3H, Me <sup>5</sup> ), 2,32 с (3H, Me <sup>2</sup> )	6,16 уш.с (2H, CHBr <sub>2</sub> )	7,30–7,78 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,4 Гц), 2,44 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
IXб (CDCl <sub>3</sub> )	2,41 с (3H, Me <sup>5</sup> ), 2,32 с (3H, Me <sup>2</sup> )	6,16 уш.с (2H, CHBr <sub>2</sub> )	7,50–7,84 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 9,3 Гц)
Xa (CDCl <sub>3</sub> )	2,38 с (3H, Me <sup>5</sup> ), 2,33 с (3H, Me <sup>2</sup> )		7,33–7,79 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> )
XIVa (DMCO)	Е-изомер (88%): 6,81 с (1H, H <sup>3</sup> ), 3,26–3,35 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,16 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,18 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,3 Гц)	2,37 с (3H, Me), 9,92 с (1H, OH), 9,01 с (1H, NH)	7,29–7,54 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц), 2,34 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Z-изомер (12%): 6,95 с (1H, H <sup>3</sup> ), 3,26–3,35 м (1H, <i>i</i> -Pr), 1,97 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,03 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,6 Гц)	2,72 с (3H, Me), 10,13 с (1H, OH), 9,18 с (1H, NH)	7,37–7,74 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> )
XIVб (DMCO)	Е-изомер (90%): 6,78 с (1H, H <sup>3</sup> ), 3,16–3,29 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,13 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,19 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 7,2 Гц)	2,40 с (3H, Me), 10,08 с (1H, OH), 9,09 с (1H, NH)	7,57–7,67 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , J 8,1 Гц)

1	2	3	4
	Z-изомер (10%): 6,93 с (1H, H <sup>3</sup> ), 3,16–3,29 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,00 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,00 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,72 с (3H, Me), 10,27 с (1H, OH), 9,28 с (1H, NH)	7,64–7,87 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,1 Гц)
XVa (CDCl <sub>3</sub> )	E-изомер (78%): 6,49 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 3,58–3,68 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,06 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,42 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 7,2 Гц)	2,28 с (3H, Me)	7,30–7,80 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 7,8 Гц), 2,42 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Z-изомер (22%): 6,70 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 3,58–3,68 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,06 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,33 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,0 Гц)	2,69 уш.с (3H, Me)	7,34–7,87 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,4 Гц), 2,42 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
XVб (CDCl <sub>3</sub> )	E-изомер (84%): 6,51 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 3,59–3,68 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,10 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,42 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,30 с (3H, Me)	7,49–7,87 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,4 Гц)
	Z-изомер (16%): 6,70 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 3,59–3,68 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,10 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,35 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,3 Гц)	2,71 уш.с (3H, Me)	7,49–7,87 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,4 Гц)
XVIa (CDCl <sub>3</sub> )	E-изомер (83%): 6,50 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 3,58–3,68 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,01 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,22 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 7,2 Гц)	2,29 с (3H, Me)	7,30–7,78 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,1 Гц), 2,42 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Z-изомер (17%): 6,69 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 3,58–3,68 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,01 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,15 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,0 Гц)	2,70 уш.с (3H, Me)	7,34–7,87 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,1 Гц), 2,42 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
XVIб (CDCl <sub>3</sub> )	E-изомер (68%): 6,50 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 3,61–3,73 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,01 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,43 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,30 с (3H, Me)	7,49–7,78 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,4 Гц)
	Z-изомер (32%): 6,68 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 3,61–3,73 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,01 уш.с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,34 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,3 Гц)	2,70 уш.с (3H, Me)	7,49–7,87 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,4 Гц)
XVIIa (CDCl <sub>3</sub> )	6,71 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,57 уш.с (1H, H <sup>6</sup> ), 3,06–3,14 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,07 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,23–1,28 д.д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)		7,34–7,85 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 7,8 Гц), 2,44 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
XVIIб (CDCl <sub>3</sub> )	6,72 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 6,59 уш.с (1H, H <sup>6</sup> ), 3,07–3,16 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,09 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,25–1,29 д.д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,9 Гц)		7,52–7,93 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,7 Гц)
XVIII (DMCO)	7,43 с (1H, H <sup>3</sup> ), 3,36–3,49 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,32 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,19 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,9 Гц)	9,51 с (1H, NH), 10,92 с (1H, OH)	7,32–7,57 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,1 Гц), 2,34 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
XIXa (CDCl <sub>3</sub> )	6,66 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 3,66–3,74 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,12 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,46–1,48 д.д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)		7,35–7,88 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 7,8 Гц), 2,45 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
XIXб (CDCl <sub>3</sub> )	6,67 уш.с (1H, H <sup>3</sup> ), 3,66–3,76 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,14 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,46–1,48 д.д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)		7,55–7,95 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 9,0 Гц)
XX (CDCl <sub>3</sub> )	Конформер А: (75%): 3,63–3,71 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,16 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,45–1,48 д.д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 7,2 Гц)		7,34–7,88 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,4 Гц), 2,45 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Конформер Б: (25%): 3,62–3,71 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,16 с (3H, Me <sup>2</sup> ), 1,44–1,47 д.д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)		7,32–7,85 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 7,8 Гц), 2,44 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
XXIIIa (DMCO)	E-изомер (91%): 6,89 с (1H, H <sup>5</sup> ), 3,16–3,25 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,07 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,07 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,9 Гц)	2,44 с (3H, Me), 9,06 с (1H, OH), 10,12 с (1H, NH)	7,29–7,58 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,1 Гц), 2,35 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Z-изомер (9%): 6,95 уш.с (1H, H <sup>5</sup> ), 3,16–3,25 м (1H, <i>i</i> -Pr), 1,99 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,15 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,38 с (3H, Me), 9,01 с (1H, OH), 10,05 с (1H, NH)	7,38–7,77 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 7,8 Гц), 2,09 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
XXIIIб (DMCO)	E-изомер (87%): 6,88 с (1H, H <sup>5</sup> ), 3,15–3,24 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,06 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,04 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,44 с (3H, Me), 9,06 с (1H, OH), 10,15 с (1H, NH)	7,57–7,72 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,7 Гц)
	Z-изомер (13%): 6,98 с (1H, H <sup>5</sup> ), 3,15–3,24 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,02 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,14 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,39 с (3H, Me), 9,13 с (1H, OH), 10,21 с (1H, NH)	7,66–7,89 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,4 Гц)
XXIVб (DMCO)	E-изомер (73%): 6,92 с (1H, H <sup>5</sup> ), 3,16–3,25 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,10 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 1,04 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,9 Гц)	2,45 с (3H, Me), 8,93 с (1H, OH), 10,17 с (1H, NH)	7,57–7,71 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,4 Гц)
	Z-изомер (27%): 7,02 с (1H, H <sup>5</sup> ), 3,16–3,26 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,02 с (3H, Me <sup>3</sup> ), 0,98 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,9 Гц)	2,73 уш.с (3H, Me), 9,00 с (1H, OH), 10,55 с (1H, NH)	7,59–7,74 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,4 Гц)

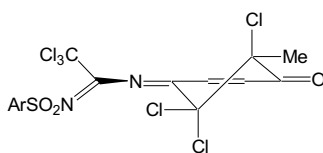


1	2	3	4
XXVa (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (76%): 6,44 уш.с (1H, H <sup>δ</sup> ), 3,06–3,15 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,25 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,15 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,28 с (3H, Me)	7,29–7,77 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,1 Гц), 2,42 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Z-изомер (24%): 6,66 уш.с (1H, H <sup>δ</sup> ), 3,06–3,15 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,25 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,07 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,30–7,89 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 7,8 Гц), 2,42 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
XXVб (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (78%): 6,46 уш.с (1H, H <sup>δ</sup> ), 3,07–3,18 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,27 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,16 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,9 Гц)	2,31 с (3H, Me)	7,49–7,84 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,4 Гц)
	Z-изомер (22%): 6,66 уш.с (1H, H <sup>δ</sup> ), 3,07–3,18 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,27 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,09 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,3 Гц)	2,74 уш.с (3H, Me)	7,49–7,91 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,4 Гц)
XXVIa (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (77%): 6,43 уш.с (1H, H <sup>δ</sup> ), 3,06–3,15 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,29 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,16 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,29 с (3H, Me)	7,29–7,77 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,1 Гц), 2,42 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	Z-изомер (23%): 6,65 уш.с (1H, H <sup>δ</sup> ), 3,06–3,15 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,29 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,07 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,30–7,86 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 7,8 Гц), 2,42 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
XXVIб (CDCl <sub>3</sub> )	Е-изомер (77%): 6,45 уш.с (1H, H <sup>δ</sup> ), 3,08–3,18 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,32 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,16 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,32 с (3H, Me)	7,50–7,85 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,1 Гц)
	Z-изомер (23%): 6,65 уш.с (1H, H <sup>δ</sup> ), 3,08–3,18 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,32 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,10 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,3 Гц)	2,74 уш.с (3H, Me)	7,50–7,89 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 7,8 Гц)
XXVIIб (CDCl <sub>3</sub> )	6,68 с (1H, H <sup>δ</sup> ), 3,10–3,19 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,34 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,17 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,9 Гц)	4,14 уш.с (2H, CH <sub>2</sub> Br)	7,52–7,85 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,4 Гц)
XXVIIIб (CDCl <sub>3</sub> )	6,68 с (1H, H <sup>δ</sup> ), 3,10–3,19 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,34 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,17 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,9 Гц)	6,04 с (1H, CHBr <sub>2</sub> )	7,53–7,86 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,7 Гц)
XXIXб (DMCO)	6,55 с (1H, H <sup>δ</sup> ), 2,97–3,07 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,14 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,09 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,3 Гц)		7,75–7,91 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,4 Гц)
XXXб (CDCl <sub>3</sub> )	6,74 с (1H, H <sup>δ</sup> ), 3,11–3,20 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,40 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,15–1,19 д.д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,9 Гц)		7,54–7,91 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,9 Гц)
XXXб (DMCO)	6,59 с (1H, H <sup>δ</sup> ), 2,99–3,08 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,19 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,08–1,10 д.д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,9 Гц)		7,75–7,89 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,7 Гц)
XXXIб (DMCO)	3,54–3,65 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,09 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,27–1,29 д.д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,9 Гц)	4,56–4,67 д.д (2H, CH <sub>2</sub> Br, <i>J</i> 10,2 Гц), 9,27 уш.с (1H, NH), 10,75 уш.с (1H, OH)	7,57–7,69 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 10,2 Гц)
XXXIIIб (DMCO)	3,54–3,65 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,14 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,27–1,29 д.д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,9 Гц)	9,27 уш.с (1H, NH), 10,32 уш.с (1H, OH)	7,57–7,67 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 10,2 Гц)
XXXIVa (CDCl <sub>3</sub> )	3,38–3,52 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,35 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,32–1,36 д.д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 7,2 Гц)	4,26 уш.с (2H, CH <sub>2</sub> Br)	7,32–7,78 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,3 Гц), 2,44 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
XXXIVб (CDCl <sub>3</sub> )	3,36–3,50 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,37 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,33–1,37 д.д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,0 Гц)	4,26 уш.с (2H, CH <sub>2</sub> Br)	7,49–7,84 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,4 Гц)
XXXVa (CDCl <sub>3</sub> )	3,38–3,52 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,33 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,32–1,36 д.д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 7,2 Гц)	6,15 уш.с (1H, CHBr <sub>2</sub> )	7,31–7,77 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 9,0 Гц), 2,43 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
XXXVIa (CDCl <sub>3</sub> )	3,39–3,48 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,28 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,32 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)		7,35–7,90 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,1 Гц), 2,46 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
XXXVIб (CDCl <sub>3</sub> )	3,39–3,48 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,30 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,38 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,9 Гц)		7,51–7,95 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,4 Гц)
XXXVIIб (CDCl <sub>3</sub> )	3,36–3,50 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,40 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,33–1,38 д.д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)		7,45–7,85 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,7 Гц)
XXXVIIIa (CDCl <sub>3</sub> )	2,83–2,91 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,42 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,40 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,0 Гц)		7,36–7,86 д.д (4H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,1 Гц), 2,46 с (3H, 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
XXXVIIIб (CDCl <sub>3</sub> )	2,75–2,88 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,42 с (3H, Me <sup>δ</sup> ), 1,32 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,3 Гц)		7,53–7,91 д.д (4H, 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , <i>J</i> 8,1 Гц)

Анализ химических сдвигов и характера сигналов позволяет предположить, что двойной набор сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  данных соединений обусловлен наличием конформеров, в которых наблюдается различное пространственное расположение заместителя у атома азота  $\text{N}^1$  по отношению к циклогексеновому ядру. Это обусловлено затруднением вращения вокруг связи  $\text{C}-\text{N}^1$ , соединяющей иминные фрагменты, из-за объемной группы  $\text{CCl}_3$ , из-за которой также становится маловероятной  $Z,E$ -изомеризация атома азота  $\text{N}^2$ , характерная для хинонмоноиминов (Ia, б, Va, б)

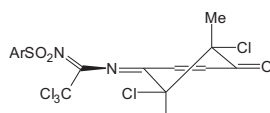


VIIa, б, конформер А

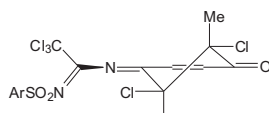


VIIa, б, конформер Б

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения (VIIб) присутствует двойной набор сигналов, характерных для конформеров А и Б, причем синглет атома углерода группы  $\text{CCl}_3$  проявляется в области  $\delta$  30,88 м.д., а два синглета атома  $\text{C}^5$  ( $\text{CCl}_2$ ) – в области  $\delta$  92,75–93,05 м.д. Особенностью данного спектра является то, что атом углерода группы  $\text{C}(\text{Me})\text{Cl}$  проявляется в виде четырех уширенных синглетов ( $\delta$  71,37, 72,09, 88,35 и 89,26 м.д.). Ранее удвоение химических сдвигов  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода циклогексенового ядра наблюдалось в продуктах хлорирования N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов [7, 8], что было обусловлено различным пространственным расположением групп Alk и Cl у  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода. На основании этого можно утверждать, что кроме конформеров А и Б в растворе соединения (VIIб) присутствуют конформеры В и Г. Химические сдвиги атома углерода  $\text{C}^6$  ( $\delta$  71,37, 72,09 м.д.) соответствуют конформерам А и Б с экваториально расположенной метильной группой, а химические сдвиги  $\delta$  88,35 и 89,26 м.д. – конформерам В и Г с аксиально расположенной метильной группой. Ранее аналоги конформеров В и Г были получены при галогенировании 3,5-диметил- [7], 2,6-диизопропил- [8] и 2,6-ди-*tert*-бутил- [9] N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов.



VIIa, б, конформер В



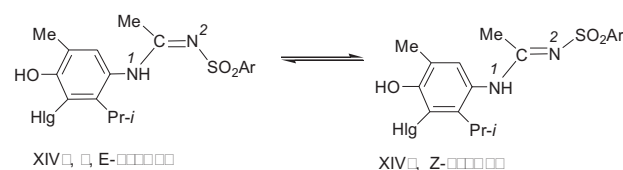
VIIa, б, конформер Г

Таким образом, в настоящей работе получены хлорированные циклогексеновые («полухиноидные») соединения с метильной группой, находящейся как в экваториальном, так и в аксиальном положении у  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода. Данный факт свидетельствует о том, что присоединение молекулы галогена по связи  $\text{C}=\text{C}$  хиноидного ядра хинонмоноиминов (Ia, б, Va, б) происходит как по *цис*-, так и по *транс*-схеме [8].

Строение соединений (VIIa, б, IXa, б, Xa) установлено на основании данных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (табл. 3), ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ИК-спектров. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  присутствуют синглеты, химические сдвиги которых характерны для метильных групп хиноидного ядра, и уширенные синглеты атомов водорода групп  $\text{CH}_2\text{Br}$  ( $\delta$  4,26–4,27 м.д.),  $\text{CHBr}_2$  ( $\delta$  6,16 м.д.). В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  присутствуют синглеты метильных групп хиноидного ядра в области  $\delta$  19,15–21,66 м.д. и синглеты групп  $\text{CH}_2\text{Br}$  ( $\delta$  29,71 м.д.),  $\text{CHBr}_2$  ( $\delta$  31,58 м.д.),  $\text{CBr}_3$  ( $\delta$  37,42 м.д.).

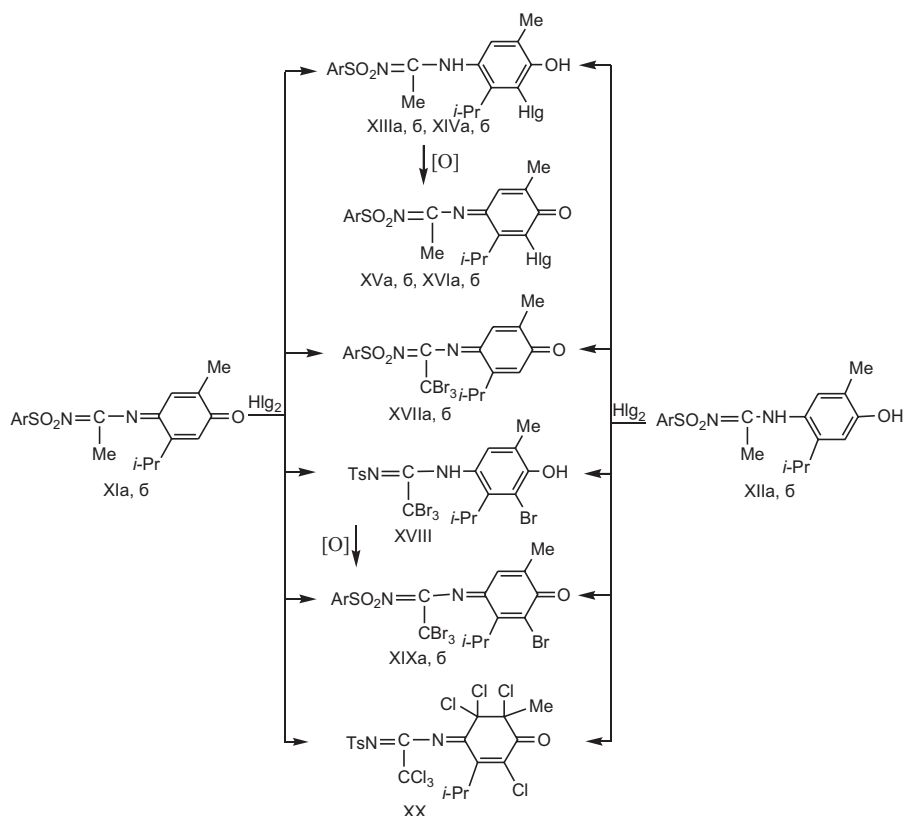
В результате галогенирования N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2-метил-5-изопропил-1,4-бензохинонмоноиминов (XIa, б) и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-2-метил-5-изопропил-4-аминофенолов (XIIa, б) получены аминокфенолы (XIIIa, б, XIVa, б, XVIII), хинонмоноимины (XVa, б – XVIIa, б, XIXa, б) и продукт максимальной степени хлорирования (XX) (схема 2, табл. 1, 2).

Хинонмоноимины (XVa, б, XVIa, б), так же как и 2,5-диметилзамещенные производные (Va, б, VIa, б), существуют в растворе в виде двух изомеров – в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  присутствует двойной набор сигналов (табл. 3).  $Z,E$ -Изомеризация атома азота  $\text{N}^2$  проявляется также и в спектрах аминокфенолов (XIVa, б), причем процентное содержание  $E$ -изомера составляет 88–90% (табл. 3).



Аминокфенолы (XIIIa, б, XIVa, б) были получены также встречным синтезом – при гидрогалогенировании исходных хинонмоноиминов (XIa, б), а хинонмоноимины (XVa, б, XVIa, б) – при окислении аминокфенолов (XIIIa, б, XIVa, б) тетраацетатом свинца в уксусной кислоте.

При бромировании соединений (XIa, б, XIIa, б) в ДМФА получены смеси, содержащие хинонмоноимины (XVIIa, б, XIXa, б) (табл. 2), причем соединения (XVII б, XIXa) удалось выделить в индивидуальном виде. Характерной особенностью хинонмоноиминов (XVIIa, б) является то, что в них произошло бромирование только метильной группы имидоильного фрагмента – в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  присутствуют синглеты, химические сдвиги



Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (а), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б); Hlg = Cl (XIII, XV), Br (XIV, XVI).  
Схема 2

ги которых характерны для метильных групп хиноидного ядра (табл. 3). Хинонмоноимин (XIXa) получен также в результате окисления аминифенола (XVIII) тетраацетатом свинца в уксусной кислоте.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H хинонмоноиминов (XVIIa, б, XIXa, б), в отличие от хинонмоноиминов (XIa, б, XVIa, б), протоны изопропильной группы проявляются в виде дублета дублетов, что можно объяснить диастереотопностью метильных групп изопропильного фрагмента, вызванной наличием внутренней хиральности аксиального типа. Ранее подобное удвоение наблюдалось в продуктах галогенирования N-арилсульфонил- [8–12], N-ароил- [6–9] и N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов [13].

Для соединения (XX) характерны те же виды изомерии, что и для соединений (VIIa, б). В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C присутствует двойной набор сигналов, соответствующий конформерам А и Б. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C синглет атома углерода группы CCl<sub>3</sub> проявляется при δ 32,89 м.д., а два синглета атома C<sup>5</sup> (CCl<sub>2</sub>) – в области δ 93,76–93,95 м.д. Конформерам А и Б с экваториально расположенной метильной группой соответствуют уширенные синглеты атома углерода C<sup>6</sup> (δ 71,35, 74,12 м.д.), а конформерам В и Г с аксиально расположенной метильной группой – сигналы с δ 89,71 и 90,78 м.д.

Водороды метильных групп изопропила в

спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения (XX) проявляются в виде мультиплета (удвоение дублета дублетов). Данные особенности спектров обусловлены удвоением дублетов водородов метильных групп изопропила в каждом конформере А и Б, что вызвано диастереотопностью метильных групп изопропильного фрагмента [аналогичное удвоение наблюдается в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H хинонмоноиминов (XVIIa, б, XIXa, б)].

В результате галогенирования N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-3-изопропил-6-метил-1,4-бензохинонмоноиминов (XXIa, б) и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-3-изопропил-6-метил-4-аминофенолов (XXIIa, б) получены аминифенолы (XXIIIa, б, XXIVa, б, XXXIa, б, XXXIIa, XXXIIIб), хинонмоноимины (XXVa, б, XXVIa, б, XXVIIб – XXXб, XXXIVa, б, XXXVa, XXXVIa, б, XXXVIIб) и продукты максимально возможной степени хлорирования (XXXVIIIa, б) (схема 3, табл. 1, 2).

Аминифенолы (XXIIIa, б, XXIVa, б) были получены также встречным синтезом – при гидрогалогенировании исходных хинонмоноиминов (XXIa, б), а хинонмоноимины (XXVa, б, XXVIa, б) – при окислении аминифенолов (XXIIIa, б, XXIVa, б) тетраацетатом свинца в уксусной кислоте.

Хинонмоноимины (XXVa, б, XXVIa, б), так же как и хинонмоноимины (Va, б, VIa, б, XVa, б, XVIa, б), и аминифенолы (XXIIIa, б, XXIVa, б)



аналогично аминам (XIVa, б), существуют в растворе в виде двух *Z*- и *E*-изомеров – в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  присутствует двойной набор сигналов (табл. 3), что обусловлено *Z,E*-изомеризацией атома азота  $\text{N}^2$  имидоильного фрагмента.

При галогенировании получены хинонмоноимины с различной степенью галогенирования метильной группы имидоильного фрагмента. Причем, как и в случае 2,5-диметилпроизводных, при хлорировании получены соединения с группой  $\text{CCl}_3$  (XXIXб), а при бромировании – с группами  $\text{CH}_2\text{Br}$  (XXVIIб, XXXIa, б, XXXIVa, б),  $\text{CHBr}_2$  (XXVIIIб, XXXIIa, XXXVa),  $\text{CBr}_3$  (XXXб, XXXIIIб, XXXVIIб).

В результате бромирования хинонмоноиминов (XXIa, б) и аминам (XXIIa, б) в хлороформе были получены сложные смеси продуктов, поэтому их анализ проводился после окисления реакционной смеси, так как спектры ЯМР  $^1\text{H}$  хинонмоноиминов более информативны. Спектральные характеристики полученных аминам (XXXIб, XXXIIIб) и хинонмоноиминов (XXXIVa, б, XXXVa, XXXVIIб) представлены в табл. 3.

В индивидуальном виде выделены соединения (XXIIIa, б – XXVIa, б, XXVIIб, XXVIIIб, XXIXб, XXXб, XXXVIIб), причем хинонмоноимины (XXVIIб, XXVIIIб, XXXб) удалось получить только после очистки с помощью колоночной хроматографии. В качестве носителя использовался силикагель “Kieselgel, 60A” с размером зерен 0,035–0,070 мм (Acros Organics), в качестве элюента использовали бензол.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  атомы водорода группы  $\text{CH}_2\text{Br}$  соединений (XXVIIб, XXXIa, б, XXXIVa, б) проявляются в области  $\delta$  4,14–4,26 м.д., группы  $\text{CHBr}_2$  соединений (XXVIIIб, XXXIIa, XXXVa) – в области  $\delta$  6,04–6,15 м.д. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  хинонмоноиминов (XXXб, XXXVIIб) синглет атома углерода группы  $\text{CBr}_3$  проявляется при  $\delta$  32,98 м.д. Характерной особенностью спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединения (XXXIб), полученного в смеси с соединением (XXXIIIб), является проявление атомов водорода группы  $\text{CH}_2\text{Br}$  в виде дублета дублетов при  $\delta$  4,56 – 4,67 м.д, что обусловлено спин-спиновым взаимодействием с водородом соседней группы NH (табл. 3).

В спектрах соединений (XXXб, XXXIб, XXXIIIб, XXXIVa, б, XXXVa, XXXVIIб) водороды изопропильной группы проявляются в виде дублета дублетов, что как и в случае хинонмоноиминов (XVIIa, б, XIXa, б, XX), вызвано диастереотопностью метильных групп изопропильного фрагмента из-за наличия внутренней хиральности аксиального типа.

Ранее при исследовании реакционной способности N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов в результате последовательной цепочки превращений: гидрогалогене-

нирование – окисление – гидрогалогенирование – окисление были получены хинонмоноимины, содержащие два атома галогена в хиноидном ядре [14]. Получить аналогичные соединения на основе N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов нам не удалось. В результате гидрогалогенирования хинонмоноиминов (Va, б, VIa, б, XVa, б, XVIa, б, XXVa, б, XXVIa, б) были выделены только соответствующие восстановленные формы – аминам (IIIa, б, IVa, б, XIIa, б, XIVa, б, XXIIIa, б, XXIVa, б) (схема 4).

Таким образом, в результате галогенирования 2,5-диалкил-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов получены продукты различной степени галогенирования. Впервые выделены продукты галогенирования метильной группы имидоильного фрагмента  $\text{ArSO}_2\text{N}=\text{C}(\text{Me})-\text{N}=\text{}$  и получены конформеры циклогексеновых соединений, в которых метильная группа у  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода находится как в экваториальном, так и в аксиальном положении.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на приборе Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц, ЯМР  $^{13}\text{C}$  – с рабочей частотой 75,4 МГц в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMCO-d}_6$  относительно ТМС (внутренний стандарт). Для ТСХ применяли пластины Silufol UV-254. В качестве растворителя использовали хлороформ, элюент – бензол–гексан, 10:1, проявление УФ светом.

2,5-Диалкил-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины (Ia, б, XIa, б, XXIa, б) и 2,5-диалкил-4-амино-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]фенолы (IIa, б, XIIa, б, XXIIa, б) синтезировали по методикам, приведенным в работе [1]. Перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Спектральные характеристики, выходы, температуры плавления и данные элементного анализа хинонмоноиминов (Ia, б, XIa, б, XXIa, б) и аминам (IIa, б, XIIa, б, XXIIa, б) соответствуют литературным данным [1].

*Хлорирование 2,5-диалкил-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (Ia, б, XIa, б, XXIa, б), 2,5-диалкил-4-амино-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]фенолов (IIa, б, XIIa, б, XXIIa, б).* В раствор 2 ммоль исследуемых соединений в 2 мл  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{AcOH}$  или смеси ДМФА– $\text{AcOH}$  (1:5) пропускали сухой газообразный хлор со скоростью 15–20 мл/мин при определенной температуре до полного насыщения раствора хлором. Условия хлорирования и выделения продуктов реакции представлены в табл. 1. Продукты хлорирования перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Состав и строение полученных соединений доказаны данными элементного анализа (табл. 4) и спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (табл. 3), ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

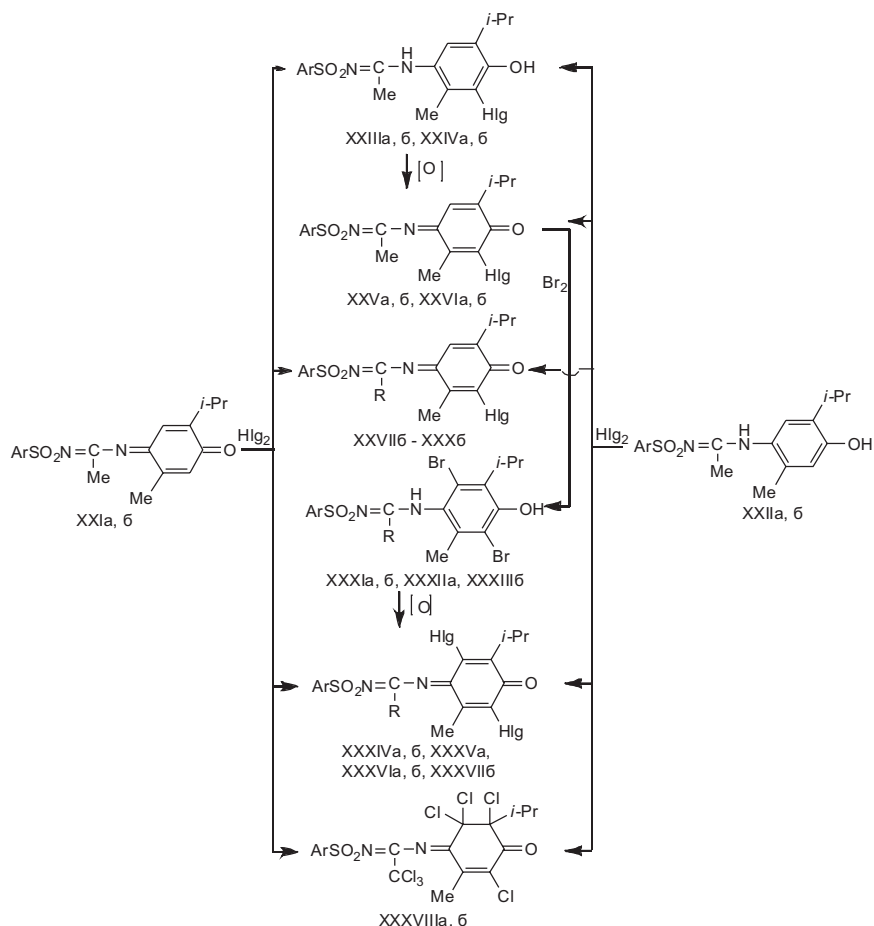
Бромирование 2,5-диалкил-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (Ia, б, XIa, б, XXIa, б), 2,5-диалкил-4-амино-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]фенолов (IIa, б, XIIa, б, XXIIa, б). К раствору 2 ммоль исследуемых соединений в 2 мл  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{AcOH}$ , смеси ДМФА– $\text{AcOH}$  (1:5) или ДМФА по каплям при перемешивании добавляли раствор брома в соответствующем растворителе при определённой температуре, создавая соотношение исходное вещество–бром, 1:5. Условия бромирования и выделения продуктов реакции приведены в табл. 2. Продукты бромирования перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Состав и строение полученных соединений доказаны данными элементного анализа (табл. 4) и спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (табл. 3).

Окисление 2,5-диалкил-4-амино-N-[арилсуль-

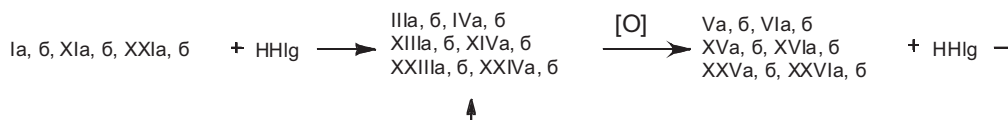
фонилимино(метил)метил]фенолов (IIIa, б, IVa, б, XIIIa, б, XIVa, б, XVIII, XXIIIa, б, XXIVa, б, XXXIa, б, XXXIIa, XXXIIIб). Аминофенолы (IIIa, б, IVa, б, XIIIa, б, XIVa, б, XVIII, XXIIIa, б, XXIVa, б, XXXIa, б, XXXIIa, XXXIIIб) окисляли тетраацетатом свинца в уксусной кислоте до соответствующих 2,5-диалкил-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (Va, б, VIa, б, XVa, б, XVIa, б, XIXa, XXVa, б, XXVIa, б, XXXIVa, б, XXXVa, XXXVIIб) по методике [1]. Перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Характеристики полученных хинониминов приведены в табл. 3, 4.

Гидрохлорирование 2,5-диалкил-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (Ia, б, XIa, б, XXIa, б). Через раствор 0,01 моль хинонмоноимина (Ia, б, XIa, б, XXIa, б) в 5 мл осушенного хлороформа пропускали ток сухого газообразного хлористого водорода в течение 25–



Ar = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (a), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б); Hlg = Cl (XXIII, XXV, XXIX, XXXVI), Br (XXIV, XXVI – XXVIII, XXX – XXXIV, XXXVII); R = CH<sub>2</sub>Br (XXVII, XXXI, XXXIV); R = CHBr<sub>2</sub> (XXVIII, XXXII, XXXV); CBr<sub>3</sub> (XXX, XXXIII, XXXVII); CCl<sub>3</sub> (XXIX, XXXVI).

Схема 3



Hlg = Cl, Br.

Схема 4

Температуры плавления и данные элементного анализа соединений (IIIa, б – VIIa, б, XIIIa, б – XVIa, б, XVIIб, XVIII, XIXa, XX, XXIIIa, б – XXVIa, б, XXVIIб – XXXб, XXXVIIб)

Номер соединения	T <sub>пл.</sub> , °C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
		Cl и/или Br	N	S		Cl и/или Br	N	S
IIIa	235–237	9,43; 9,61	7,58; 7,79	8,70; 8,93	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	9,66	7,64	8,74
IIIб	231–233	18,05; 18,26	7,25; 7,40	8,13; 8,44	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	18,31	7,23	8,28
IVa	220–221	19,34; 19,56	6,81; 7,02	7,53; 7,79	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	19,43	6,81	7,80
IVб	228–230	18,42; 18,63	6,25; 6,49	7,20; 7,38	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	18,51	6,49	7,43
Va	225–227	9,61; 9,88	7,53; 7,74	8,62; 8,90	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	9,72	7,68	8,79
Vб	215–217	18,45; 18,63	6,92; 7,11	8,30; 8,57	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	18,40	7,27	8,32
VIa	220–221	19,46; 19,70	6,83; 7,02	7,79; 8,15	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	19,52	6,84	7,83
VIб	180–182	18,25; 18,44	6,39; 6,57	7,12; 7,39	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	18,59	6,52	7,46
VIIa	130–132	43,18; 43,39	4,57; 4,80	5,59; 5,76	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	43,27	4,88	5,59
VIIб	121–123	47,66; 47,81	4,53; 4,72	5,18; 5,39	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	47,75	4,72	5,40
XIIIa	205–207	8,97; 9,21	6,84; 7,05	8,11; 8,32	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	8,98	7,09	8,12
XIIIб	203–205	16,98; 17,14	6,70; 6,95	7,43; 7,62	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	17,07	6,74	7,72
XIVa	176–177	18,22; 18,43	6,35; 6,59	7,24; 7,50	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	18,19	6,38	7,30
XIVб	186–188	17,12; 17,39	6,05; 6,28	6,94; 7,18	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	17,38	6,09	6,97
XVa	187–189	8,88; 9,06	7,12; 7,35	8,14; 8,39	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	9,02	7,13	8,16
XVб	186–188	17,02; 17,16	6,73; 6,95	7,42; 7,68	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	17,16	6,78	7,76
XVIa	156–157	18,25; 18,44	6,38; 6,59	7,37; 7,51	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	18,27	6,41	7,33
XVIб	162–164	17,30; 17,46	6,08; 6,29	7,01; 7,28	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	17,46	6,12	7,00
XVIIб	130–131	38,92; 39,17	4,55; 4,72	5,19; 5,36	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>3</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	38,94	4,55	5,21
XVIII	215–217	47,19; 47,36	4,12; 4,38	4,70; 4,95	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	47,28	4,14	4,74
XIXa	157–159	47,40; 47,63	4,12; 4,39	4,70; 4,95	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	47,42	4,16	4,76
XX	132–133	41,08; 41,29	4,53; 4,71	5,28; 5,50	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	41,25	4,66	5,33
XXIIIa	220–222	8,90; 9,12	7,06; 7,33	8,14; 8,35	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	8,98	7,09	8,12
XXIIIб	212–213	17,15; 17,38	6,66; 6,82	7,59; 7,84	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	17,07	6,74	7,72
XXIVa	185–187	18,00; 18,19	6,23; 6,47	7,11; 7,30	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	18,19	6,38	7,30
XXIVб	183–184	17,29; 17,50	6,14; 6,38	6,92; 7,16	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	17,38	6,09	6,97
XXVa	170–172	8,87; 9,06	7,14; 7,35	8,00; 8,21	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	9,02	7,13	8,16
XXVб	164–165	17,05; 17,29	6,58; 6,77	7,49; 7,76	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	17,16	6,78	7,76
XXVIa	161–162	18,23; 18,50	6,44; 6,71	7,29; 7,53	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	18,27	6,41	7,33
XXVIб	190–192	17,42; 17,69	6,10; 6,38	7,09; 7,25	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	17,46	6,12	7,00
XXVIIб	176–177	34,59; 34,78	5,92; 6,14	6,90; 7,22	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> Br <sub>2</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	34,70	6,08	6,96
XXVIIIб	173–174	44,39; 44,67	5,18; 5,39	5,97; 6,21	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>3</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	44,44	5,19	5,94
XXIXб	127–129	34,19; 34,46	5,39; 5,68	6,01; 6,22	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	34,31	5,42	6,21
XXXб	165–167	45,87; 46,09	4,11; 4,32	4,60; 4,88	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>4</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	46,02	4,03	4,62
XXXVIIб	146–147	51,40; 51,63	3,44; 3,60	4,17; 4,39	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>5</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	51,66	3,62	4,15

35 мин. Реакционный раствор светлел и выпадал бесцветный осадок. Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством уксусной кислоты, сушили и перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

*Гидробромирование 2,5-диалкил-N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (Ia, б, XIa, б, XXIa, б).* В раствор 0,01 моль соответствующего хинонмоноимина (Ia, б, XIa, б, XXIa, б) в 10 мл уксусной кислоты при перемешивании и нагревании до 50–60°C порциями вносили 2 мл 40%-ной бромистоводородной кислоты. Реакционный раствор светлел. При добавлении воды выпадал бесцветный осадок, который отфильтровывали и перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Синтез*, рентгеноструктурный анализ и спектры ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>13</sup>C N-[N-арилсульфониларил(метил)имидил]-1,4-бензохинониминов – производных N-арил(ацетил)-1,4-бензохинонмоноиминов / А.П. Авдеенко, В.В. Пирожено, Л.М. Ягупольский, И.Л. Марченко // Журн. орган. химии. – 2001. – Т.37. – Вып.7. – С.1043-1051.
2. *Взаимодействие* N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.П. Леденёва, А.Л. Юсина // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С.9-19
3. *Авдеенко А.П., Марченко И.Л.* Активированная стericчески напряженная связь C=N в N-замещенных п-хинонмоно- и диминах. X. Реакция N-[N-арилсульфонил-

фенил(метил)имидоил]-3,5-диметил-1,4-бензохинониминов со спиртами // Журн. орган. химии. – 2001. – Т.37. – Вып.11. – С.1661-1665.

4. *Марченко И.Л.* Строение и реакционная способность N-ацил-, N-[N-арилсульфониларил(метил)имидоил]-1,4-бензохинониминов: Дис...канд хим. наук: 02.00.03. – Днепропетровск: УГХТУ, 2002. – 174 с.

5. *Взаимодействие* N-ацетил- и N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия / А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, О.П. Леденёва, А.А. Санталова // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 6. – С.22-30.

6. *Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н.* Галогенирование N-замещенных *para*-хинонмоноиминов и эфиров *para*-хинонмонооксимов. X. Галогенирование N-ароил-2,5(2,3)-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм // *Журн. орган. химии.* – 2009. – Т.45. – Вып.12. – С.1804-1817.

7. *Галогенирование* N-замещенных *para*-хинонмоноиминов и эфиров *para*-хинонмонооксимов. IX. Галогенирование N-ароил-2,6(3,5)-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н., Паламарчук Г.В., Шишкин О.В. // *Журн. орган. химии.* – 2009. – Т.45. – Вып.11. – С.1660-1670.

8. *Галогенирование* N-замещенных *para*-хинонмоноиминов и эфиров *para*-хинонмонооксимов. VII. Галогенирование N-ароил(арилсульфонил)-2,6-диизопропил-1,4-бензохинониминов и 4-ароил(арилсульфонил)-оксимино-2,6-диизопропил-2,5-циклогексадиен-1-онов / Авдеенко А.П., Пироженко В.В., Шишкин О.В., Шишкина С.В., Коновалова С.А., Лудченко О.Н. // *Журн. орган. химии.* – 2008. – Т.44. – Вып.4. – С.547-557.

9. *Галогенирование* N-замещенных *para*-хинонмоноиминов и эфиров *para*-хинонмонооксимов. VIII. Галогенирование N-ароил(арилсульфонил)-2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм

/ Авдеенко А.П., Пироженко В.В., Шишкин О.В., Паламарчук Г.В., Зубатюк Р.И., Лудченко О.Н. // *Журн. орган. химии.* – 2008. – Т.44. – Вып.6. – С.818-824.

10. *Авдеенко А.П., Коновалова С.А.* Галогенирование N-замещенных *para*-хинониминов и эфиров *para*-хинонмонооксимов. IV. Хлорирование и бромирование N-арилсульфонил-2(3)-метил(2-хлор)-1,4-бензохинонмоноиминов // *Журн. орган. химии.* – 2006. – Т.42. – Вып.3. – С.364-378.

11. *Авдеенко А.П., Коновалова С.А.* Галогенирование N-замещенных *para*-хинониминов и эфиров *para*-хинонмонооксимов. V. Хлорирование и бромирование диалкилзамещенных N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов // *Журн. орган. химии.* – 2006. – Т.42. – Вып.5. – С.689-701.

12. *Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н.* Галогенирование N-замещенных *para*-хинониминов и эфиров *para*-хинонмонооксимов. VI. Закономерности хлорирования и бромирования алкилзамещенных в хиноидном ядре N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов // *Журн. орган. химии.* – 2006. – Т.42. – Вып.5. – С.702-707.

13. *Галогенирование* N-замещенных *para*-хинонмоноиминов и эфиров *para*-хинонмонооксимов. XIV. Галогенирование N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм / Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Леденёва О.П., Санталова А.А., Пироженко В.В., Паламарчук Г.В., Шишкин О.В. // *Журн. орган. химии.* – 2012. – Т.48. – Вып.7. – С.933-942.

14. *Гидрогалогенирование* алкилзамещенных в хиноидном ядре N-[арилсульфонилимино(фенил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов / Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Пироженко В.В., Леденёва О.П., Санталова А.А. // *Журн. орган. химии.* – 2011. – Т.47. – Вып.7. – С.1020-1028.

Поступила в редакцию 7.11.2012