

УДК 547.567.5; 547.411

А.П. Авдеенко, С.А. Коновалова, В.М. Васильева

СИНТЕЗ И БРОМИРОВАНИЕ 4-БЕНЗИЛИДЕНАЦЕТИЛОКСИ-ИМИНО-2,5-ЦИКЛОГЕКСАДИЕН-1-ОНОВ

Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск

Синтезированы новые 4-бензилиденацетилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-оны, в результате бромирования которых получены продукты присоединения молекулы брома по син- и анти-связи С=С хиноидного ядра. Во всех случаях выявлено бромирование двойной связи –СН=СН– фрагмента Ph–СН=СН–СО.

Ранее на основе хлорангидрида коричной (бензилиденуксусной) кислоты синтезированы новые N-бензилиденацетил-1,4-бензохинонмоно-

имины [1], исследована их реакционная способность по отношению к роданиду калия, азиду натрия [2], арилсульфинатам натрия [3].

Для хлорангидридов карбоновых кислот характерны реакции как с аминогруппой аминифенолов, так и с группой OH *n*-хинонмонооксимов. Ранее синтезированы различные 4-ацетил- [4], 4-арилсульфонил- [5,6], 4-ароил- [6,7], 4-аминокарбонил- [8] оксиимино-2,5-циклогексадиен-1-оны. Для O-замещенных эфиров *n*-хинонмонооксимов характерно проявление региоселективности галогенирования двойных связей хиноидного ядра. Причем, в случае арилсульфонилпроизводных [9–11] различие в активности *син*- и *анти*-связей C=C хиноидного ядра проявляется значительно сильнее, чем в случае ароил- [9–11], и аминокарбонил- [8] производных.

Целью настоящей работы является синтез новых 4-бензилиденацетилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов и выявление особенностей их галогенирования.

В результате реакции *n*-хинонмонооксимов (Iа–е) с хлорангидридом коричной кислоты (II), которую проводили в среде диэтилового эфира в присутствии триэтиламина при охлаждении, получены 4-бензилиденацетилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-оны (IIIа–е) (схема 1).

Строение синтезированных соединений (IIIа–з) доказано на основании данных элементного анализа (табл. 1), спектров ЯМР ¹H (табл. 2) и ИК-спектроскопии.

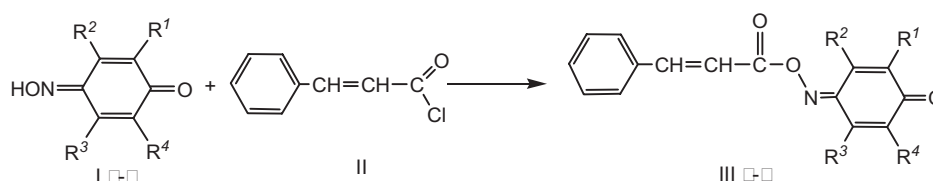
В ИК-спектрах O-эфиров *n*-хинонмонооксимов (IIIа–з) присутствуют полосы поглощения в областях 1620–1660 см⁻¹, 1680–1730 см⁻¹, 1550–1620 см⁻¹, что соответствует группам C=O_{хин} и C=O_{PhCHCHCO}, C=N.

Характерной особенностью спектров ЯМР ¹H 4-бензилиденацетилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов (IIIа–з) является проявление дублета дублетов протонов группы –CH=CH– в интервале δ 6,88–7,53 м.д. Химические сдвиги и форма сигналов атомов водорода хиноидного ядра в спектрах ЯМР ¹H соединений (IIIа–з) полностью соответствуют предложенным структурам. Для соединения (IIIа) характерно наличие четырех дублетов дублетов атомов водорода H^{2,3,5,6}, для 2,6(3,5)-диметилзамещенных O-эфиров *n*-хинонмонооксимов (IIIе, ж) – двух квадруплетов атомов водорода H^{3,5(2,6)}, для несимметрично замещенных O-эфиров *n*-хинонмонооксимов (IIIг, д, з) – сигналы двух атомов водорода в виде уширенных

Таблица 1

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа 4-бензилиденацетилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов (IIIа–з) и соединений (IVа–з, V)

| Номер соединения | Выход, % | Тпл, °С | Найдено, % | | Брутто-формула | Вычислено, % | |
|------------------|----------|---------|------------|--------------|---|--------------|-------|
| | | | N | Br | | N | Br |
| IIIа | 48 | 102–103 | 5,63; 5,41 | – | C ₁₅ H ₁₁ NO ₃ | 5,53 | – |
| IIIб | 56 | 145–146 | 5,30; 5,14 | – | C ₁₆ H ₁₃ NO ₃ | 5,24 | – |
| IIIв | 64 | 177–178 | 5,34; 5,10 | – | C ₁₆ H ₁₃ NO ₃ | 5,24 | – |
| IIIг | 70 | 185–186 | 5,00; 5,15 | – | C ₁₇ H ₁₅ NO ₃ | 4,98 | – |
| IIIд | 82 | 195–196 | 5,05; 5,10 | – | C ₁₇ H ₁₅ NO ₃ | 4,98 | – |
| IIIе | 76 | 139–140 | 5,00; 4,85 | – | C ₁₇ H ₁₅ NO ₃ | 4,98 | – |
| IIIж | 54 | 175–176 | 5,05; 4,79 | – | C ₁₇ H ₁₅ NO ₃ | 4,98 | – |
| IIIз | 73 | 104–105 | 4,61; 4,38 | – | C ₁₉ H ₁₉ NO ₃ | 4,53 | – |
| IVа | 54 | 129–130 | 2,35; 2,55 | 55,60; 55,52 | C ₁₅ H ₁₁ Br ₄ NO ₃ | 2,45 | 55,79 |
| IVб | 62 | 163–164 | 2,47; 2,25 | 54,30; 54,55 | C ₁₆ H ₁₃ Br ₄ NO ₃ | 2,39 | 54,46 |
| IVв | 78 | 164–165 | 2,45; 2,60 | 54,27; 54,64 | C ₁₆ H ₁₃ Br ₄ NO ₃ | 2,39 | 54,46 |
| IVг | 70 | 186–187 | 2,53; 2,25 | 53,10; 53,28 | C ₁₇ H ₁₅ Br ₄ NO ₃ | 2,33 | 53,19 |
| IVд | 50 | 91–92 | 2,40; 2,20 | 53,08; 53,31 | C ₁₇ H ₁₅ Br ₄ NO ₃ | 2,33 | 53,19 |
| IVе | 69 | 139–140 | 2,51; 2,42 | 53,12; 53,25 | C ₁₇ H ₁₅ Br ₄ NO ₃ | 2,33 | 53,19 |
| IVж | 81 | 89–90 | 2,41; 2,50 | 53,02; 53,27 | C ₁₇ H ₁₅ Br ₄ NO ₃ | 2,33 | 53,19 |
| IVз | 76 | 117–118 | 2,15; 2,31 | 50,68; 50,75 | C ₁₉ H ₁₉ Br ₄ NO ₃ | 2,23 | 50,82 |



I, III: R¹=R²=R³=R⁴=H (а), R²=R³=R⁴=H, R¹=Me (б), R¹=R³=R⁴=H, R²=Me (в), R²=R⁴=H, R¹=R³=Me (г), R²=R⁴=H, R¹=R³=Me (д), R²=R³=H, R¹=R⁴=Me (е), R¹=R⁴=H, R²=R³=Me (ж), R²=R⁴=H, R¹=Me, R³=*i*-Pr (з).

Схема 1

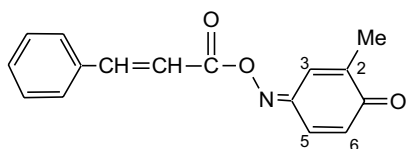
Спектры ЯМР ¹H 4-бенилиденацетилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов (IIIa–з) и соединений (IVa–з, V)

| Номер соединения | Химические сдвиги, д, м, д, | | |
|---------------------------|--|--|-----------------------|
| | протонов хиноидного (циклогексенового) ядра | протонов группы CH=CH | протонов группы Ph |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| IIIa (CDCl ₃) | 6,59–6,61 д.д (1H, H ⁶ , J _{2,6} 1,8 Гц, J _{5,6} 10,5 Гц), 6,63–6,65 д.д (1H, H ² , J _{2,3} 10,5 Гц), 7,44–7,48 д.д (1H, H ⁵ , J _{3,5} 2,4 Гц), 7,79–7,83 д.д (1H, H ³) | 6,63 д (1H, CH=CH, J 15,9 Гц), 7,96 д (1H, H=CH, J 15,9 Гц) | 7,45–7,63 м (5H, Ph) |
| IIIб (CDCl ₃) | Z-изомер (60%): 2,13 д (3H, Me ² , J 1,5 Гц), 6,68 д (1H, H ⁶ , J _{5,6} 9,9 Гц), 7,37–7,40 д.д (1H, H ⁵ , J _{3,5} 2,7 Гц, J _{5,6} 9,9 Гц), 7,44 к (1H, H ³) | 6,63 д (1H, CH=C-, J 15,9 Гц), 7,97 д (1H, CH=CH, J 15,9 Гц) | 7,44–7,63 м (5H, Ph) |
| | E-изомер (40%): 2,08 д (3H, Me ² , J 1,5 Гц), 6,59 д (1H, H ⁶ , J _{5,6} 9,9 Гц), 7,26 к (1H, H ³), 7,73–7,77 д.д (1H, H ⁵ , J _{3,5} 2,7 Гц) | 6,63 д (1H, CH=C-, J 15,9 Гц), 7,95 д (1H, CH=CH, J 15,9 Гц) | 7,44–7,63 м (5H, Ph) |
| IIIв (CDCl ₃) | 2,37 с (3H, 3-Me), 6,44 кв. (1H, H ²), 6,51–6,54 д.д (1H, H ⁶ , J 10,2 Гц), 6,78 д (1H, H ⁵ , J 10,2 Гц) | 6,65 д (1H, CH=CH, J 16,2 Гц), 7,93 д (1H, CH=CH, J 16,2 Гц) | 7,44–7,63 м (5 H, Ph) |
| IIIг (CDCl ₃) | 2,06 с (3H, 2-Me), 2,35 с (3H, 3-Me), 6,53 д (1H, H ⁶ , J 10,2 Гц), 7,75 д (1H, H ⁵ , J 10,2 Гц) | 6,65 д (1H, CH=CH, J 15,9 Гц), 7,94 д (1H, CH=CH, J 15,9 Гц) | 7,44–7,62 м (5 H, Ph) |
| IIIд (CDCl ₃) | 2,08 д (3H, 2-Me, J 1,5 Гц), 2,33 д (3H, 5-Me, J 1,5 Гц), 6,41 к (1H, H ⁶), 7,57 к (1H, H ³) | 6,67 д (1H, CH=CH, J 15,6 Гц), 7,93 д (1H, CH=CH, J 16,2 Гц) | 7,43–7,63 м (5 H, Ph) |
| IIIе (CDCl ₃) | 2,07 д (1H, 2-Me, J 1,2 Гц), 2,13 д (1H, 6-Me, J 1,2 Гц), 7,18 к (1H, H ⁵), 7,57 к (1H, H ³) | 6,65 д (1H, CH=CH, J 16,2 Гц), 7,94 д (1H, CH=CH, J 15,9 Гц) | 7,43–7,63 м (5 H, Ph) |
| IIIж (CDCl ₃) | 2,36 д (3H, 3-Me, J 1,5 Гц), 2,56 д (3H, 5-Me, J 1,5 Гц), 6,29 к (1H, H ⁶), 6,40 к (1H, H ²) | 6,58 д (1H, CH=CH, J 16,2 Гц), 7,93 д (1H, CH=CH, J 15,9 Гц) | 7,44–7,63 м (5 H, Ph) |
| IIIз (CDCl ₃) | 1,25 д [6H, 5-CH(CH ₃) ₂], J 6,9 Гц], 2,09 уш.с (3H, 2-Me), 3,44–3,53 м [1H, CH(CH ₃) ₂], 6,43 уш.с (1H, H ⁶), 7,60 уш.с (1H, H ³) | 6,68 д (1H, CH=CH, J 15,6 Гц), 7,93 д (1H, -CH=CH-, J 16,5 Гц) | 7,44–7,63 м (5 H, Ph) |
| IVa (CDCl ₃) | Z-изомер (36%): 4,81 к (1H, H ⁶), 5,40 к (1H, H ⁵), 6,43–6,47 д.д (1H, H ² , J 9,3 Гц), 7,57–7,61 д.д (1H, H ³ , J 9,6 Гц) | 5,05–5,09 д.д (1H, CHBr-CHBr, J 11,7 Гц), 5,40–5,44 д.д (1H, CHBr-CHBr, J 11,7 Гц) | 7,42–7,52 м (5 H, Ph) |
| | E-изомер (64%): 4,68 к (1H, H ⁶), 5,73 к (1H, H ⁵), 6,49–6,53 д.д (1H, H ² , J 9,3 Гц), 7,23–7,26 д.д (1H, H ³ , J 9,6 Гц) | 5,05–5,09 д.д (1H, CHBr-CHBr, J 11,7 Гц), 5,45–5,51 д.д (1H, CHBr-CHBr, J 11,7 Гц) | 7,42–7,52 м (5 H, Ph) |
| IVб (CDCl ₃) | Z-изомер (58%): 2,16 д (3H, 2-Me, J 1,5 Гц), 4,82 д (1H, H ⁶ , J 2,7 Гц), 5,38 к (1H, H ⁵), 7,41 к (1H, H ³) | 5,04–5,08 д.д (1H, CHBr-CHBr, J 11,7 Гц), 5,42–5,44 д.д (1H, CHBr-CHBr, J 11,7 Гц) | 7,39–7,50 м (5 H, Ph) |
| | E-изомер (42%): 2,13 д (3H, 2-Me, J 0,9 Гц), 4,69 д (1H, H ⁶ , J 3 Гц), 5,69 к (1H, H ⁵), 7,05 к (1H, H ³) | 5,04–5,08 д.д (1H, CHBr-CHBr, J 11,7 Гц), 5,42–5,44 д.д (1H, CHBr-CHBr, J 11,7 Гц) | 7,39–7,50 м (5 H, Ph) |
| IVв (CDCl ₃) | 2,37 д (3H, 3-Me, J 1,5 Гц), 4,64 к (1H, H ⁶), 5,77 д (1H, H ⁵ , J 2,4 Гц), 6,34 к (1H, H ²) | 5,02–5,06 д.д (1H, CHBr-CHBr, J 11,7 Гц), 5,40–5,44 д.д (1H, CHBr-CHBr, J 9,9 Гц) | 7,42–7,50 м (5 H, Ph) |
| IVг (CDCl ₃) | 2,11 с (3H, 2-Me), 2,34 с (3H, 3-Me), 4,69 д (1H, H ⁶ , J 2,1 Гц), 5,77 д (1H, H ⁵ , J 2,1 Гц) | 5,06–5,09 д.д (1H, CHBr-CHBr, J 11,7 Гц), 5,41–5,44 д.д (1H, CHBr-CHBr, J 11,7 Гц) | 7,41–7,46 м (5 H, Ph) |

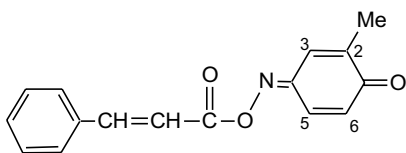
| 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------------------------|---|--|-----------------------|
| IVд (CDCl ₃) | 2,10 с (3H, 6-Me), 2,34 д (3H, 3-Me, <i>J</i> 1,2 Гц), 5,86 д (1H, H ⁵ , <i>J</i> 2,7 Гц), 6,34 к (1H, H ²) | 5,09–5,13 д.д (1H, СНВr–СНВr, <i>J</i> 11,7 Гц), 5,43 д (1H, СНВr–СНВr, <i>J</i> 11,7 Гц) | 7,42–7,49 м (5 H, Ph) |
| IVе (CDCl ₃) | <i>Z</i> -изомер (42%): 2,14 с (3H, 6-Me), 2,17 д (3H, 2-Me, <i>J</i> 1,2 Гц), 5,45 к (1H, H ⁵), 7,32 к (1H, H ³) | 5,03–5,07 д.д (1H, СНВr–СНВr, <i>J</i> 11,7 Гц), 5,45 д (1H, СНВr–СНВr, <i>J</i> 11,7 Гц) | 7,42–7,46 м (5 H, Ph) |
| | <i>E</i> -изомер (58%): 2,12 с (6H, 6-Me), 2,14 д (3H, 2-Me, <i>J</i> 1,2 Гц), 5,79 к (1H, H ⁵), 6,98 к (1H, H ³) | 5,08 д (1H, СНВr–СНВr, <i>J</i> 11,7 Гц), 5,42–5,46 д.д (1H, СНВr–СНВr, <i>J</i> 11,7 Гц) | 7,42–7,46 м (5 H, Ph) |
| IVж (CDCl ₃) | <i>Z</i> -изомер (36%): 2,34 с (3H, 5-Me), 2,59 д (3H, 3-Me, <i>J</i> 0,9 Гц), 4,58 к (1H, H ⁶), 6,34 к (1H, H ²) | 4,94–4,99 д.д (1H, СНВr–СНВr, <i>J</i> 11,7 Гц), 5,39–5,43 д.д (1H, СНВr–СНВr, <i>J</i> 11,7 Гц) | 7,44–7,63 м (5 H, Ph) |
| | <i>E</i> -изомер (64%): 2,34 с (3H, 5-Me), 2,61 д (3H, 3-Me, <i>J</i> 2,1 Гц), 4,73 к (1H, H ⁶), 6,19 к (1H, H ²) | 4,99–5,03 д.д (1H, СНВr–СНВr, <i>J</i> 11,7 Гц), 5,39–5,43 д.д (1H, СНВr–СНВr, <i>J</i> 11,7 Гц) | 7,44–7,63 м (5 H, Ph) |
| IVз (CDCl ₃) | 1,24–1,29 д.д. [6H, 3-СН(СН ₃) ₂ , <i>J</i> 13,6 Гц, <i>J</i> 6,9 Гц], 2,09 с (3H, 6-Me), 3,30–3,41 м [1H, СН(СН ₃) ₂], 5,89 д (1H, H ² , <i>J</i> 2,7 Гц), 6,32 уш.с. (1H, H ⁵), | 5,09–5,14 д.д (1H, СНВr–СНВr, <i>J</i> 11,7 Гц), 5,42 д (1H, СНВr–СНВr, <i>J</i> 12,0 Гц) | 7,41–7,50 м (5 H, Ph) |
| V (CDCl ₃) | 2,11 с (3H, 2-Me), 2,34 с (3H, 3-Me), 4,57 д (1H, H ⁶ , 2,1 Гц), 5,76 д (1H, H ⁵ , <i>J</i> 2,4 Гц) | 5,06–5,09 д.д (1H, СНВr–СНВr, <i>J</i> 11,7 Гц), 5,41–5,44 д.д (1H, СНВr–СНВr, <i>J</i> 11,7 Гц) | 7,42–7,46 м (5 H, Ph) |

синглетов или квадруплетов (табл. 2).

В спектре ЯМР ¹H 4-бензилиденацетилоксиимино-2-метил-2,5-циклогексадиен-1-она (IIIб) присутствует двойной набор сигналов, что обусловлено высоким значением свободной энергии активации процесса *Z,E*-изомеризации относительно связи С=N хиноидного ядра, характерным для 4-оксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов ($\Delta G^\ddagger > 100$ кДж/моль) [10,12]. Для данных соединений *Z*-изомером принято называть изомер, в котором заместитель у атома азота *син*-расположен по отношению к двойной связи С=C, содержащей метильную группу, для *E*-изомера характерно *анти*-расположение.



Z-изомер, III б



E-изомер, III б

Для *Z*-изомера соединения (IIIб) характерно

наличие квадруплета атома водорода H³ в слабом поле δ 7,44 м.д., для *E*-изомера – в более сильном поле δ 7,26 м.д. Дублет дублетов атома водорода H⁵ *Z*-изомера проявляется в области δ 7,37–7,40 м.д., *E*-изомера – в более слабом поле δ 7,73–7,77 м.д. Дублет атома водорода H⁶ с *орто*-константой спин-спинового взаимодействия проявляется в области δ 6,59 м.д. (*E*-изомер) и δ 6,68 м.д. (*Z*-изомер). Соотношение *Z*- и *E*-изомеров составляет 60:40.

Хлорирование синтезированных 4-бензилиденацетилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов (IIIа–з) проводили газообразным хлором до полного насыщения реакционной массы, бромирование – молекулярным бромом с соотношением исходное вещество – галоген, 1:5, в уксусной кислоте.

В результате хлорирования 4-бензилиденацетилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов (IIIа–з) получены некристаллизующиеся масла, установить состав которых не представлялось возможным из-за большого количества соединений в смеси, а попытки перекристаллизовать смеси с целью выделения отдельных веществ, к сожалению, не увенчались успехом.

Анализ кристаллических продуктов, выделенных в результате бромирования, проводился с помощью спектров ЯМР ¹H без перекристаллизации с целью выявления всех возможных изомеров продуктов галогенирования.

В результате бромирования незамещенного в хиноидном ядре (IIIа) и 2,6(3,5)-диметил-4-бензилиденацетилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов (IIIе, ж) получены смеси *Z*- и *E*-изомеров по отношению к двойной связи циклогексенового ядра, образующиеся в результате присоединения молекулы брома по *син*- и *анти*-связи С=С хиноидного ядра по отношению к заместителю у атома азота (схема 2). Процентное соотношение образовавшихся *Z*- и *E*-изомеров составляло 36:64 (IVа), 42:58 (IVе), 36:64 (IVж), (схема 2, табл. 2). Во всех случаях также наблюдается присоединение молекулы брома к двойной связи –СН=СН–арильного фрагмента.

Строение соединений (IVа, е, ж) доказано с помощью спектроскопии ЯМР ¹Н (табл. 2) и элементного анализа (табл. 1).

В спектре ЯМР ¹Н соединения (IVа) протоны Н^{6,5} циклогексенового кольца проявляются в виде квадруплетов с химическими сдвигами δ 4,68 и 5,73 м.д. (*E*-изомер), 4,81 и δ 5,40 м.д. (*Z*-изомер), протоны Н² и Н³ – в виде дублета дублетов с химическими сдвигами δ 6,49–6,53 м.д. (Н², *E*-изомер), δ 6,43–6,47 м.д. (Н², *Z*-изомер), δ 7,23–7,26 м.д. (Н³, *E*-изомер), δ 7,57–7,61 м.д. (Н³, *Z*-изомер). Дублет группы 2-Ме соединения (IVе) проявляется при δ 2,17 м.д. (*Z*-изомер) и 2,14 м.д. (*E*-изомер), а дублет группы 6-Ме – при δ 2,14 м.д. (*Z*-изомер) и δ 2,12 м.д. (*E*-изомер). Синглет группы 5-Ме соединения (IVж) в обоих изомерах проявляется при δ 2,34 м.д., дублет группы 3-Ме – при δ 2,61 м.д. (*E*-изомер) и 2,59 м.д. (*Z*-изомер), а квадруплеты протонов водорода Н⁶ и Н² проявляются в области δ 4,73 и 6,19 м.д. (*E*-изомер) и 4,58 и 6,34 м.д. (*Z*-изомер).

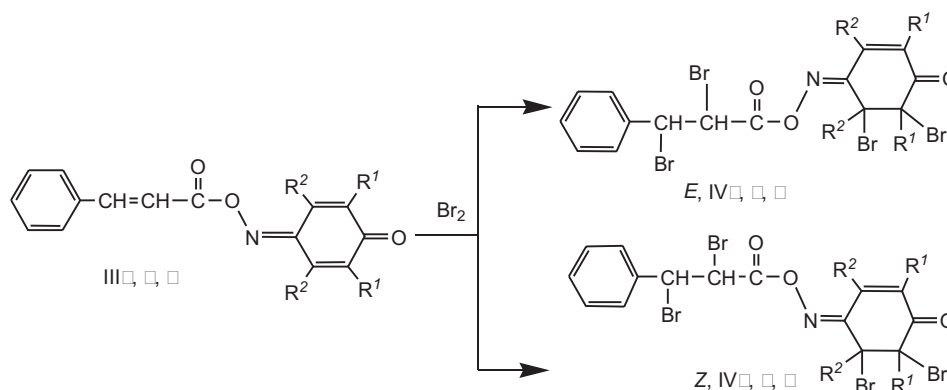
Для *O*-замещенных эфиров *n*-хинонмонооксимов при комнатной температуре характерно отсутствие динамического процесса *Z,E*-изомеризации относительно связи С=Н хиноидного ядра [12], при этом *Z*- и *E*-изомеры не переходят друг в друга ни в растворах исходных *O*-замещенных эфиров *n*-хинонмонооксимов, ни в процессе галогенирования [11]. Это позволяет четко опреде-

лить процентное содержание изомеров, образующихся при галогенировании.

Ранее установлено, что процентное содержание продуктов присоединения молекулы галогена по *син*- и *анти*-связи С=С хиноидного ядра при галогенировании *O*-эфиров *n*-хинонмонооксимов определяется двумя факторами – электронным (акцепторными свойствами заместителя у атома азота) и стерическим (объемом заместителей в хиноидном ядре) [11,13,14], причем, действие электронного фактора проявляется в том, что более высокая активность *син*-связи С²=С³ *O*-замещенных *n*-хинонмонооксимов обусловлена ее меньшей полярностью из-за меньшего сопряжения по системе двойных связей С=Н–С²=С³–С=О, чем по системе С=Н–С⁵=С⁶–С=О [11].

Анализ результатов бромирования соединений (IIIа, е, ж) показывает уменьшение процентного содержания *E*-изомера (схема 2, табл. 2), образующегося при присоединении молекулы брома по *син*-связи С=С хиноидного ядра, по сравнению с исследованными ранее 4-(арилсульфонилоксиимино)циклогекс-2,5-диен-1-онами, при галогенировании которых процентное содержание *E*-изомера составляло порядка 85% [9, 11, 15]. На основании этого можно сделать вывод, что введение заместителя Ph–СН=СН–СО к атому кислорода *O*-эфиров *n*-хинонмонооксимов (IIIа, е, ж) привело к уменьшению различия в реакционной способности связей С²=С³ и С⁵=С⁶ хиноидного ядра данных соединений по отношению к галогенам, по сравнению с 4-арил(арилсульфонил)оксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онами. Вероятнее всего, это обусловлено уменьшением различия в сопряжении по системам двойных связей С=Н–С²=С³–С=О и С=Н–С⁵=С⁶–С=О. Ранее похожая активность связей С²=С³ и С⁵=С⁶ хиноидного ядра *O*-эфиров *n*-хинонмонооксимов наблюдалась при галогенировании 4-аминокарбонилксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов [8].

При бромировании соединения (IIIб) получена смесь *Z*- и *E*-изомеров (IVб) с соотношением 58:42 (схема 3, табл. 2). Присоединение моле-



III VI: R¹=R²=H (а), R²=H, R¹=Me (е), R¹=H, R²=Me (ж).

Схема 2

кулы брома идет исключительно по свободной связи C=C хиноидного ядра, а процентное соотношение изомеров свидетельствует о том, что из *E*-изомера соединения (IIIб) образуется *E*-изомер соединения (IVб), и соответственно, из *Z*-изомера соединения (IIIб) – *Z*-изомер соединения (IVб), что является еще одним доказательством того, что *Z*- и *E*-изомеры *O*-замещенных эфиров *n*-хинонмооксимов при галогенировании не переходят друг в друга. Отсутствие при бромировании 4-бензилиденацетилоксиимино-2-метил-2,5-циклогексадиен-1-она (IIIб) продуктов присоединения по связи C=C хиноидного ядра, содержащей метильную группу, свидетельствует о том, что определяющим является стерический фактор – метильная группа в положении 2 препятствует присоединению молекулы галогена по связи C²=C³.

Строение соединения (IVб) установлено на основании сравнительного анализа спектральных данных соединения (IVб) и полученных ранее продуктов галогенирования 4-ариллоксимино-2-метилциклогекс-2,5-диен-1-онов [10]. В спектре ЯМР ¹H соединения (IVб) протоны H³ и H⁵ проявляются в виде квадруплетов с д 7,41 и 5,38 м.д. (*Z*-изомер), 7,05 и 5,69 м.д. (*E*-изомер), группа 2-Ме и протон H⁶ и в виде дублетов с *meta*-константой спин-спинового взаимодействия при д 2,16 и 4,82 м.д. (*Z*-изомер), д 2,13 и 4,69 м.д. (*E*-изомер).

При бромировании 4-бензилиденацетилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов (IIIв, д, з), существующего в виде одного изомера, получены только продукты *син*-присоединения – *E*-изомеры (IVв, д, з) (схема 4). Строение продуктов доказано на основании данных спектров ЯМР ¹H (табл. 2).

Ранее с целью определения механизма галогенирования *O*-эфиров *n*-хинонмооксимов было выполнено бромирование 4-арил(арилсульфонил)оксиимино-2,3-диметил-2,5-циклогексадиен-1-онов в присутствии LiCl [11]. В продолжение данного исследования в настоящей работе выполнено бромирование 4-бензилиденацетилоксиимино-2,3-диметил-2,5-циклогексадиен-1-она (IIIг) в уксусной кислоте и бромирование в уксусной кислоте в присутствии LiCl.

В результате бромирования соединения (IIIг) в уксусной кислоте выделен только продукт присоединения молекулы брома по свободной связи C=C хиноидного ядра (VIг). При бромировании в уксусной кислоте в присутствии LiCl получена смесь двух соединений (IVг) и (V) с соотношением 47:53 (схема 5). Соединение (V) содержит атом брома у атома C⁵ и атом хлора у атома C⁶, то есть как и в случае 4-арил- и 4-арилсульфонилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов [11] анион хлора присоединяется в *орто*-положение по отношению к карбонильному атому углерода. На основании строения полученных соединений можно сделать вывод, что механизм галогенирования 4-арил-, 4-арилсульфонил- и 4-бензилиденацетилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов является аналогичным: вначале образуется бромониевый ион, а затем происходит *транс*-присоединение второго атома брома [11].

Строение продуктов (IVг) и (V) установлено на основании спектров ЯМР ¹H. Протоны H⁶ и H⁵ циклогексенового ядра проявляются в виде двух дублетов в области 4,69 и 5,77 м.д. в соединении (IVг) и 4,57 и 5,76 м.д. – в соединении (V) (табл. 2). Дублет атома водорода H⁶ соединения (V) сдвинут в более сильное поле по сравнению с

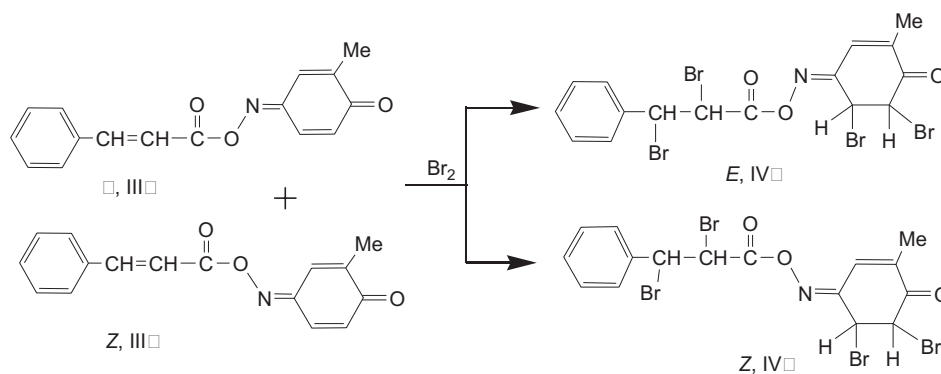
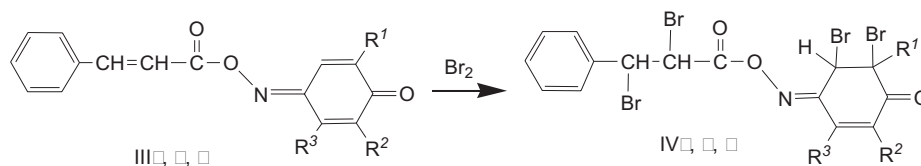


Схема 3



III, IV R¹=R²=H, R³=Me (в), R²=H, R¹=R³=Me (д), R²=H, R¹=Me, R³=*i*-Pr (з).

Схема 4

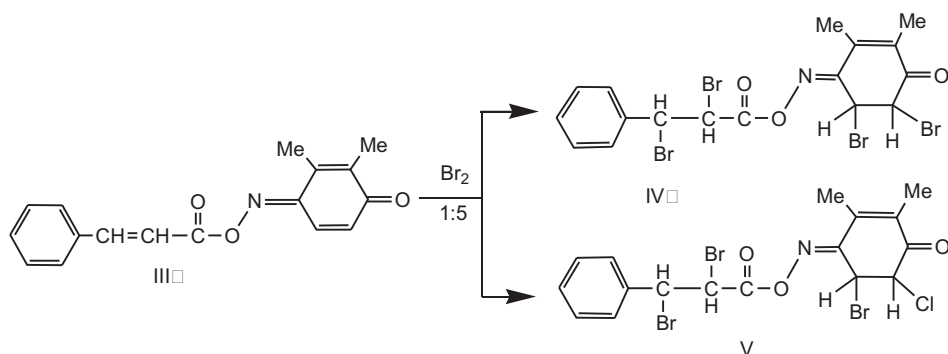


Схема 5

сигналом атома водорода H^6 соединения (IVг), что подтверждает нахождение атома хлора у атома углерода C^6 .

Следует отметить, что во всех случаях бромирования 4-бензилиденацетилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов (IVа–з) выявлено бромирование фрагмента $-CH=CH-$, а в реакционной смеси отсутствовали продукты дегидробромирования, что ранее было характерно для ароил- [9–11, 16], арилсульфонил- [9–11, 16] и и аминокарбонил- [8] производных.

Таким образом, в результате данного исследования установлено, что положение заместителя ($Ph-CH=CH-CO$) у атома кислорода (*син*- или *анти*-) 4-бензилиденацетилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов в меньшей степени влияет на различия в реакционной способности $C=C$ связей хиноидного ядра по отношению к галогенам, чем в случае 4-арилсульфонилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H измерены на приборе Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц относительно ТМС в $CDCl_3$. Анализ чистоты эфиров *n*-хинонмонооксидов и продуктов их бромирования проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. В качестве растворителя использовали хлороформ, элюент – спирт-хлороформ, 1:10, проявление УФ-светом.

Хлорангидрид коричной кислоты синтезировали по методике [16]. Перекристаллизовывали из гексана.

4-Бензилиденацетилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-оны (IIIа–з)

В суспензию 0,01 моль *n*-хинонмонооксима (Iа–з) в 30–35 мл осушенного диэтилового эфира при охлаждении и перемешивании медленно вводили эквимолярное количество хлорангидрида коричной кислоты (II) и триэтиламин (0,011 моль). Из реакционной массы выпадал кристаллический продукт, который отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты или изопропилового спирта.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа синтезированных 4-бензи-

лиденацетилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов (IIIа–з) представлены в табл. 1, данные спектров ЯМР 1H – в табл. 2.

Бромирование 4-бензилиденацетилоксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов (IIIа–з)

В раствор 0,005 моль соединений (IIIа–з) в 3 мл CH_3COOH , нагретый до температуры кипения растворителя, по каплям при интенсивном перемешивании добавляли раствор 0,025 моль брома в 2 мл соответствующего растворителя, нагретый до 50–60°C (соотношение исходное вещество–бром составляло 1:5). Реакционную массу кипятили при интенсивном перемешивании 5–10 мин. После охлаждения из раствора выпадал кристаллический продукт, который отфильтровывали и перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных продуктов представлены в табл. 1, данные спектров ЯМР 1H – в табл. 2.

Бромирование 4-бензилиденацетилоксиимино-2,3-диметил-2,5-циклогексадиен-1-она (IIIг) в присутствии LiCl

В раствор 0,005 моль соединения (IIIг) в 3 мл CH_3COOH , нагретый до температуры кипения растворителя, по частям при перемешивании добавляли эквимолярное количество LiCl, затем по каплям при интенсивном перемешивании вносили раствор 0,025 моль брома в 2 мл соответствующего растворителя, нагретый до 50–60°C (соотношение исходное вещество–бром составляло 1:5). Реакционную массу кипятили при интенсивном перемешивании 5–10 мин. После охлаждения из раствора выпадал кристаллический продукт, который отфильтровывали и перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Данные спектров ЯМР 1H образующихся соединений представлены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтез и структура N-арил(бензилиден, фенокси)ацетил-1,4-бензохинонмоноимидов / Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Васильева В.М. и др. // Журн. орган.

химии. – 2012. – Т.48. – Вып.10. – С.1313-1323.

2. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Васильева В.М. Взаимодействие N-фенил(бензилиден, фенокси)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов с роданидом калия и азидом натрия // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 6. – С.17–22.

3. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Васильева В.М. Взаимодействие N-арил(бензилиден, фенокси)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов с 4-толилсульфинатом натрия // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 6. – С.9–17.

4. Norris By R. K., Sternhell S. 2-Substituted and 2,6-Disubstituted 1,4-benzoquinone 4-oxime acetates // *Aust. J. Chem.* – 1971. – Vol.24. – № 7. – P.1449-1465.

5. Титов Е.А., Бурмистров С.И., Бражник Д.Е. Алкансульфоэфиры хиноноксимов // *Журн. общ. химии.* – 1963. – Т.33. – Вып.7. – С.2270-2274.

6. Титов Е.А., Бурмистров С.И. Эфиры хиноноксимов с карбоновыми кислотами // *Укр. хим. журн.* – 1960. – Т.26. – Вып.6. – С.744-749.

7. А.с. 255210 СССР, МПК С 07с. Способ получения сложных эфиров 1,4-хиноноксимов / Е.А. Титов, Н.К. Сухина (СССР). – № 1211400/23-4; Заявл. 16.01.1968; Опубл. 28.10.69, Бюл. №33. – 2 с.

8. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Сергеева А.Г. 4-Арил(алкил)аминокарбонил-2,5-циклогексадиен-1-оны: синтез и галогенирование // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2009. – № 6. – С.7-20.

9. Галогенирование N-замещённых пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. I. Хлорирование и бромирование замещённых в хиноидном ядре 4-ароил(арилсульфонил)оксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов / Авдеенко А.П., Шишкина С.В., Шишкин О.В. и др. // *Журн. орган. химии.* – 2002. – Т.38. – Вып.5. – С.720-728.

10. Галогенирование N-замещённых пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. II. Хлорирование и бромирование 4-ароил(арилсульфонил)оксиимино-2-метил-2,5-циклогексадиен-1-онов / Авдеенко А.П., Глиняная Н.М., Коновалова С.А. и др. // *Журн. орган. химии.* – 2002. – Т.38. – Вып.5. – С.729-736.

11. Галогенирование N-замещённых пара-хинониминов и эфиров парахинонмонооксимов. III. Региоселективность галогенирования N-ароил(арилсульфонил)оксиимино-2,5-циклогексадиен-1-онов / Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Ильченко и др. // *Журн. орган. химии.* – 2006. – Т.42. – Вып.1. – С.64-73.

12. Пироженко В.В. Спектроскопическое исследование электронного строения и конфигурационной устойчивости некоторых производных бензохинониминов: Автореф. дис...канд. хим. наук: 02.00.03 / Киев, 1992. – 18 с.

13. Baldwin J.E., Norris R.K. Stereoelectronic control in organic chemistry: addition reaction of some 1,4-benzoquinone 4-(O-methyloximes) // *J. Org. Chem.* – 1981. – Vol.46. – № 4. – P.693-703.

14. Perrin C.L., Engler R.E. Origin of apparent stereoelectronic effects in structure and reactivity of benzoquinone monooximes // *J. Org. Chem.* – 1997. – Vol.62. – № 3. – P.687-692.

15. Галогенирование 2,6(3,5)-диметил-4-ароил(арилсульфонил)оксиимино-2,5-циклогексен-1-онов / Авдеенко А.П., Жукова С.А., Глиняная Н.М. и др. // *Журн. орган. химии.* – 1999. – Т.35. – Вып.4. – С.586-596.

16. Вульфсон Н.С. Препаративная органическая химия. – М: Химия, 1964. – 430 с.

Поступила в редакцию 28.11.2012