

УДК 547.567.5

С. А. Коновалова, А. П. Авдеенко, Е. Н. Лысенко

Донбасская государственная машиностроительная академия, кафедра химии и ОТ,
ул. Академическая, 72, Краматорск-13, 84313, Украина,
e-mail: chimist@dgma.donetsk.ua

СИНТЕЗ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ N-АРИЛАМИНОКАРБОНИЛ-1,4- БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ

Гидрогалогенирование N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов является наиболее подходящим методом синтеза производных на их основе с атомом галогена в аминфенольном ядре. При бромировании N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм выявлено бромирование как аминфенольного ядра, так и арильного фрагмента. Найдены оптимальные условия получения индивидуальных бромсодержащих продуктов с различным количеством атомов брома в молекуле.

Ключевые слова: N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноимины, бромирование, гидрогалогенирование, окисление.

ВВЕДЕНИЕ

Галогенирование N-замещённых 1,4-бензохинониминов и их восстановленных форм существенным образом зависит от условий проведения реакции и строения исходных хинонмоноиминов и может протекать в различных направлениях [1–3]. В большинстве случаев наблюдается галогенирование хиноидного/аминофенольного ядра с образованием соответствующих галогенсодержащих аминфенолов, хинониминов, циклогексеновых структур. При галогенировании N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов выявлено галогенирование метильных групп хиноидного ядра [2], N-метилимидоилпроизводных – галогенирование метильной группы имидоильного фрагмента [3]. При действии брома на галогенсодержащие N-ацил-1,4-бензохинонмоноимины с одним свободным орто-положением по отношению к иминному атому углерода хиноидного ядра были получены производные бензоксазола [4], что является простым удобным методом синтеза гетероциклических производных на основе N-замещённых 1,4-бензохинониминов.

Ранее синтезированы N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноимины [5], которые с одной стороны являются производными 1,4-бензохинонмоноимина, а с другой – производными мочевины. Последние являются достаточно удобными синтонами для получения на их основе различных гетероциклических производных [6, 7], проявляющих широкий спектр биологической активности [8, 9].

Целью настоящей работы является расширение спектра производных N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов за счет получения новых галогенсодержащих соединений на их основе и подбор оптимальных условий их синтеза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Галогенпроизводные N-замещенных хинониминов могут быть получены при галогенировании хинониминов или их восстановленных форм [1–5, 10, 11], а также в результате их гидрогалогенирования [12, 13].

Хлорирование N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм проводили газообразным хлором в хлороформе и уксусной кислоте до полного насыщения реакционной массы, бромирование – в хлороформе, уксусной кислоте или ДМФА раствором брома в соответствующем растворителе с соотношением реагентов 1:2, 1:5. Гидрохлорирование хинонмоноиминов проводили газообразным хлороводородом до полного насыщения раствора, а гидробромирование – 40% водным раствором бромоводорода.

Во всех случаях хлорирования образовывались некристаллизующиеся маслянистые осадки или многокомпонентные кристаллические смеси, строение и состав которых установить не удалось. В связи с этим хлорсодержащие производные были получены только при гидрохлорировании N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов.

В результате гидрохлорирования хинонмоноимины (I) получена 1-(4-гидрокси-3-хлорофенил)-3-(4-толил)мочевина (IV) (схема 1).

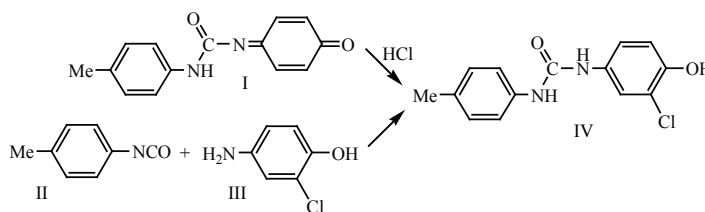


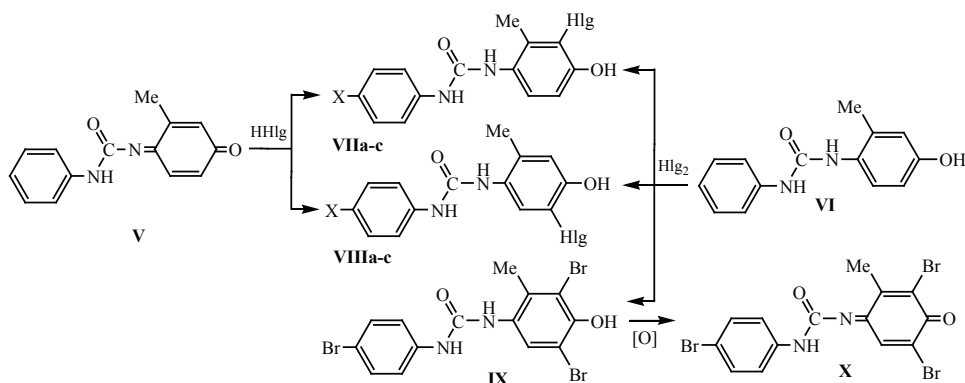
Схема 1

Для спектра ЯМР ^1H мочевины (IV) характерно наличие дублета протона H^6 при δ 6,89 м.д. с орто-константой спин-спинового взаимодействия 9 Гц и дублета протона H^3 при δ 7,57 м.д. с мета-константой спин-спинового взаимодействия 2,4 Гц, а также дублет дублета протона H^5 при δ 7,07 м.д., что свидетельствует о вхождении атома хлора в положение 2 хиноидного ядра исходного хинонмоноимины, то есть по схеме 1,4-присоединения.

Следует отметить, что при гидрохлорировании N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов возможно также 6,3-присоединение хлороводорода [12]. Поэтому с целью окончательного подтверждения строения мочевины (IV) выполнен ее встречный синтез на основе 4-толилизотиоцианата (II) и 2-хлор-4-аминофенола (III) (схема 1).

В результате гидрогалогенирования 3-метил-1,4-бензохинонмоноимины (V) получены смеси изомерных продуктов с вхождением атома галогена в положение 2 (1-(4-гидрокси-2-метил-3-хлорофенил)-3-фенилмочевина (VIIa), 1-(3-бromo-4-гидрокси-2-метилфенил)-3-фенилмочевина (VIIb)) или 6 (1-(4-гидрокси-2-метил-5-хлорофенил)-3-фенилмочевина (VIIIa), 1-(5-бromo-4-гидрокси-2-метилфенил)-3-фенилмочевина (VIIIb)) хиноидного ядра. Смеси соединений (VIIa, 38%) и (VIIIa, 62%), (VIIb, 37%) и (VIIIb, 63%) разделить не удалось (схема 2). При бромировании соединения (VI) в уксусной кислоте с соотношением реагентов 1:5 получена смесь мочевины (VIIc, VIIIc, IX) с содержанием 14, 30 и 56%, соответствен-

но. В индивидуальном виде в результате нескольких перекристаллизаций удалось выделить только мочевину (IX), окисление которой тетраацетатом свинца привело к образованию соответствующего 1,4-бензохинонмоноимина (X). Следует отметить, что продукты бромирования (VIIc, VIIIc, IX, X) содержали атом брома в пара-положении арильного фрагмента, что обусловлено увеличением его активности по отношению к галогенам за счет наличия NH группы.



VII, VIII: X=H, Hlg=Cl (a); X=H, Hlg=Br (b); X=Hlg=Br (c).

Схема 2

Строение продуктов реакций установлено на основании данных элементного анализа индивидуально выделенных соединений (табл. 1) и спектров ЯМР ¹H (табл. 2). В спектрах ЯМР ¹H соединений (VIIa-c) присутствуют дублеты протонов Н⁶ (δ 6,80–6,94 м.д.) и Н⁵ (7,23–7,27 м.д.) аминофенольного ядра с орто-константой спин-спинового взаимодействия 8,7–9,0 Гц, что свидетельствует о нахождении атома галогена в положении 2 аминофенольного фрагмента мочевины. Для соединений (VIIIa-c) характерно наличие синглетов протонов Н⁶ и Н³ в области δ 6,78–6,79 и 7,67–7,77 м.д., соответственно, что подтверждает строение данных продуктов. В спектре ЯМР ¹H арилмочевины (IX) присутствует синглет протона Н⁵ при δ 7,69 м.д., хинонимина (X) – при δ 7,49 м.д. (см. табл. 2).

Таблица 1

Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа соединений (IV, IX, X, XIIIa, c, XIV–XVI, XXI, XXIVa, XXV–XXIX, XXXI, XXXII, XXXIV–XXXVI, XLb–XLIII, XLVI)

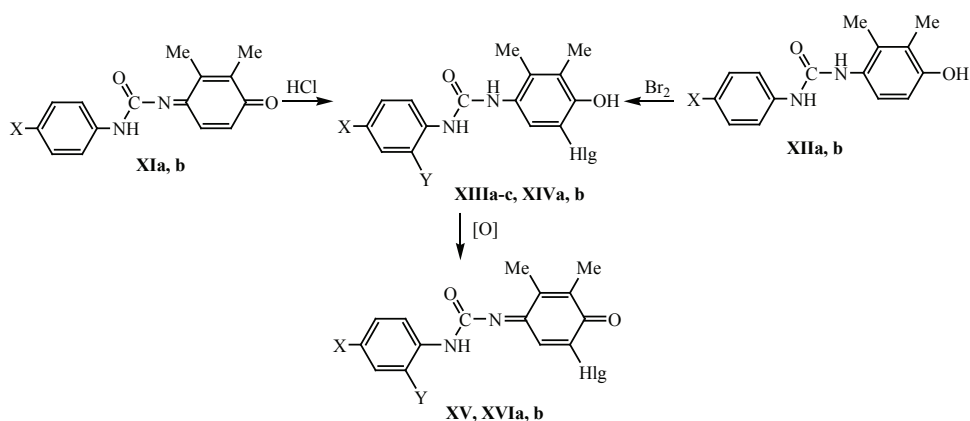
Номер соединения	Выход, %	Т пл., °С	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			N	Cl и/или Br		N	Cl и/или Br
IV	85	222–223	10,04; 10,26	12,69; 12,93	C ₁₄ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	10,12	12,81
IX	55	257–259	5,68; 5,80	49,79; 49,96	C ₁₅ H ₁₁ Br ₃ N ₂ O ₂	5,85	50,05
X	76	131–133	5,72; 5,96	50,17; 50,35	C ₁₄ H ₉ Br ₃ N ₂ O ₂	5,87	50,26
XIIIa	80	309–310	6,84; 6,99	38,72; 38,85	C ₁₅ H ₁₄ Br ₂ N ₂ O ₂	6,77	38,59
XIIIc	77	264–266	6,43; 6,67	37,12; 37,50	C ₁₆ H ₁₆ Br ₂ N ₂ O ₂	6,54	37,33

Продолжение таблицы 1

Номер соединения	Выход, %	Т п.л., °С	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			N	Cl и/или Br		N	Cl и/или Br
XIVa	91	154–156	9,47; 9,83	11,92; 12,30	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O ₂	9,64	12,19
XIVb	71	246–247	8,89; 9,12	11,47; 11,53	C ₁₆ H ₁₇ ClN ₂ O ₂	9,19	11,63
XV	65	147–149	6,29; 6,41	37,28; 37,42	C ₁₆ H ₁₄ Br ₂ N ₂ O ₂	6,57	37,50
XVIa	68	154–156	9,83; 9,91	12,30; 12,54	C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	9,70	12,28
XVIb	74	148–149	9,06; 9,36	11,57; 11,89	C ₁₆ H ₁₅ ClN ₂ O ₂	9,25	11,71
XXI	69	263–264	6,48; 6,65	38,26; 38,41	C ₁₅ H ₁₄ Br ₂ N ₂ O ₂	6,77	38,59
XXIVa	66	220–222	6,22; 6,37	35,14; 35,32	C ₁₈ H ₂₀ Br ₂ N ₂ O ₂	6,14	35,03
XXVa	59	142–143	6,03; 6,25	35,02; 35,28	C ₁₈ H ₁₈ Br ₂ N ₂ O ₂	6,17	35,19
XXVb	61	120–122	5,21; 5,34	45,98; 46,01	C ₁₇ H ₁₅ Br ₃ N ₂ O ₂	5,40	46,19
XXVIa	95	224–226	9,47; 9,82	11,98; 12,30	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O ₂	9,64	12,19
XXVIb	92	253–255	8,19; 8,36	22,97; 23,05	C ₁₆ H ₁₇ BrN ₂ O ₂	8,02	22,88
XXVII	85	226–228	7,51; 7,64	21,78; 21,86	C ₁₇ H ₁₉ BrN ₂ O ₂	7,71	22,00
XXVIIIa	78	151–153	9,68; 9,92	12,17; 12,44	C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	9,70	12,28
XXVIIIb	73	226–228	7,83; 8,15	22,89; 23,20	C ₁₆ H ₁₅ BrN ₂ O ₂	8,07	23,01
XXIX	76	147–148	7,84; 7,96	22,36; 22,51	C ₁₇ H ₁₇ BrN ₂ O ₂	7,75	22,12
XXXI	65	204–205	6,83; 6,97	38,65; 38,72	C ₁₅ H ₁₄ Br ₂ N ₂ O ₂	6,77	38,59
XXXII	58	172–174	6,65; 6,76	38,50; 38,64	C ₁₅ H ₁₂ Br ₂ N ₂ O ₂	6,80	38,78
XXXIV	77	266–268	5,49; 5,76	48,54; 48,73	C ₁₅ H ₁₃ Br ₃ N ₂ O ₂	5,68	48,62
XXXVa	89	217–219	9,52; 9,91	11,86; 12,29	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O ₂	9,64	12,19
XXXVb	91	275–277	8,13; 8,27	23,47; 23,65	C ₁₅ H ₁₅ BrN ₂ O ₂	8,36	23,84
XXXVI	36	146–148	8,56; 8,69	24,12; 24,39	C ₁₅ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	8,41	23,98
XLb	97	262–264	5,68; 5,74	47,36; 47,49	C ₁₆ H ₁₅ Br ₃ N ₂ O ₂	5,53	47,28
XLla	72	157–159	6,36; 6,72	37,28; 37,60	C ₁₆ H ₁₄ Br ₂ N ₂ O ₂	6,57	37,50
XLlb	75	191–192	5,40; 5,53	47,23; 47,31	C ₁₆ H ₁₃ Br ₃ N ₂ O ₂	5,55	47,47
XLIIa	92	230–232	9,38; 9,51	11,87; 12,06	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O ₂	9,64	12,19
XLIIb	93	302–304	8,52; 8,71	23,93; 24,02	C ₁₅ H ₁₅ BrN ₂ O ₂	8,36	23,84
XLIII	68	117–118	9,56; 9,83	12,16; 12,37	C ₁₅ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	9,70	12,28
XLVI	87	225–227	9,37; 9,49	54,16; 54,27	C ₇ H ₆ Br ₂ N ₂ O	9,53	54,37

При гидрохлорировании 2,3-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (XIa, b) получены только продукты 1,4-присоединения – хлорсодержащие арилмочевины (XIVa, b), окисление которых тетраацетатом свинца приводит к образованию хинонмоноиминов (XVIa, b) (схема 3).

В результате бромирования 1-(4-гидрокси-2,3-диметилфенил)-3-арилмочевины (XIIa) в уксусной кислоте с соотношением реагентов 1:5 получена смесь монобромзамещенных в аминифенольном ядре продуктов (XIIIa, 21%), (XIIIb, 79%), содержащих атомы брома также и в арильном фрагменте: в пара-положении арильного фрагмента соединения (XIIIa) и в орто- и пара-положениях арильного фрагмента соединения (XIIIb). В ДМФА была выделена чистая арилмочевина (XIIIa) (схема 3). В случае толилпроизводного (XIIIb) выделена только монобромзамещенная в аминифенольном ядре арилмочевина (XIIIc) с атомом брома в орто-положении ароматического цикла, в результате окисления которой тетраацетатом свинца был получен хинонмоноимин (XV).



XI, XII: X=H (a); X=Me (b); XIII: Y=H, X=Hlg=Br (a); X=Y=Hlg=Br (b); X=Me, Y=Hlg=Br (c);
XIV, XVI: X=Y=H, Hlg=Cl (a); X=Me, Y=H, Hlg=Cl (b); XV: X=Me, Y=Hlg=Br.

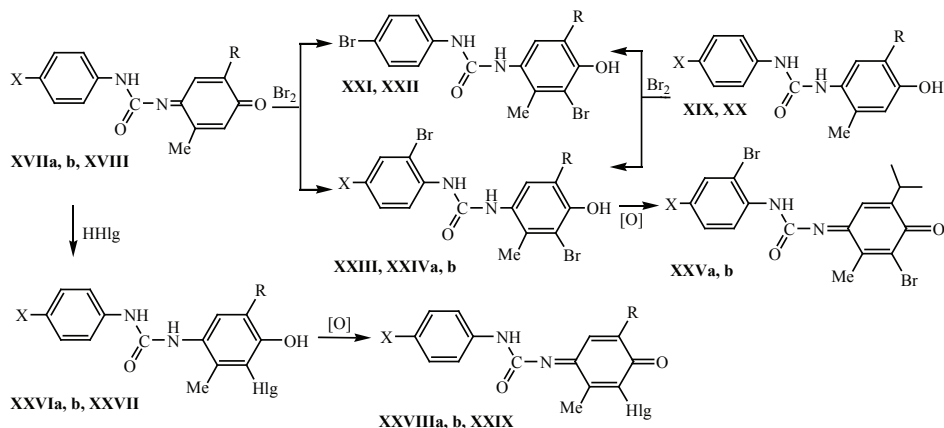
Схема 3

В спектрах ЯМР ¹H аминифенолов (XIIIa–c, XIVa, b) присутствует синглет протона Н⁵ при δ 6,71–7,22 м.д., хинониминов (XV, XVIa, b) – при δ 7,17–7,19 м.д. (см. табл. 2).

В результате гидрогалогенирования 2,5-диалкилзамещенных хинониминов (XVIIa, b, XVIII) были выделены индивидуальные соединения (XXVIa, b, XXVII) (схема 4).

При окислении моногалогензамещенных продуктов (XXVIa, b, XXVII) получены соответствующие хинонимины (XXVIIIa, b, XXIX) (схема 4).

При бромировании 6-изопропил-3-метил-1,4-бензохинонмоноимина (XVIII) в хлороформе с соотношением реагентов 1:3 получена смесь монобромзамещенных в аминифенольном ядре продуктов (XXII, 30%) и (XXIVb, 70%) с одним атомом брома в пара- (XXII) и двумя атомами брома в орто- и пара-положениях (XXIVb) арильного фрагмента.



XVII: R=Me, X=H (a), R=X=Me (b); XVIII: R= i-Pr, X=H; XIX: R=Me, X=H; XX: R= i-Pr, X=Me; XXI: R=Me; XXII: R=i-Pr; XXIII: R=Me, X=Br; XXIV, XXV: R=i-Pr, X=Me (a); R=i-Pr, X=Br (b); XXVI, XXVIII: R=Me, X=H, Hlg=Cl (a), R=X=Me, Hlg=Br (b); XXVII, XXIX: R=i-Pr, X=H, Hlg=Br.

Схема 4

Взаимодействие аминифенола (XIX) с бромом в уксусной кислоте с соотношением реагентов 1:5 привело к образованию смеси монобромзамещенных в аминифенольном ядре соединений (XXI, 48%) и (XXIII, 52%) со вхождением одного атома брома в пара- (XXI) и двух атомов брома в орто-, пара-положения арильного фрагмента. При бромировании аминифенола (XX) получен продукт (XXIVa), содержащий один атом брома в аминифенольном ядре и два атома брома в орто-, пара-положениях арильного фрагмента. В результате окисления аминифенолов (XXIVa, b) получены монобромзамещенные в хиноидном ядре продукты (XXVa, b) с двумя атомами брома в орто-, пара-положениях арильного фрагмента (схема 4).

В спектрах ЯМР ^1H аминифенолов (XXI–XXIV, XXVI–XXVII) и хинониминнов (XXVa, b, XXVIII–XXIX) присутствует синглет протона H^5 в области δ 7,06–7,25 м.д. и 6,51–7,12 м.д., соответственно, что подтверждает предложенное строение продуктов (см. табл. 2).

При бромировании 2,6-диметил-N-фениламинокарбонил-1,4-аминофенола (XXX) в уксусной кислоте с соотношением реагентов 1:3 выделена монобромзамещенная в аминифенольном ядре мочевины с атомом брома в пара-положении арильного цикла (XXXI) (схема 5).

При бромировании хинонимина (XXXIII) в хлороформе с соотношением реагентов 1:5 получен дибромзамещенный в аминифенольном ядре продукт (XXXIV) с атомом брома в пара-положении арильного фрагмента, а при гидрогалогенировании – моногалогензамещенные продукты (XXXVa, b). В результате окисления аминифенолов (XXXI, XXXVb) получены хинонмоноимины (XXXII, XXXVI), что является дополнительным доказательством их строения.

Таблица 2
 Спектры ЯМР ¹H соединений (IV, VП-Х, ХП-ХVI, ХХI-ХХХI, ХХХII, ХХХIV-ХХХVI, ХХХIX-ХLIII, ХLVI)

Номер соединения (растворитель)	Химический сдвиг, δ, м.д.			Протонов группы NH, OH
	Протонов аминфенольного ядра	Протонов ароматического ядра	Протонов ароматического ядра	
I	2	3	4	
IV (DMCO-d ₆)	6,89 д (1H, H ⁶ , J 9 Гц), 7,07 д.д (1H, H ⁵ , J ³⁵ 2,4 Гц, J ⁵⁶ 9 Гц), 7,57 д (1H, H ³ , J 2,4 Гц)	2,23 с (3H, Me, 4-Tol), 7,07 д (2H, H ³⁵ , J 8,7 Гц), 7,32 д (2H, H ⁶ , J 8,7 Гц)	8,45 с (1H, NH), 8,49 уш.с (1H, NH), 9,72 уш.с (1H, OH)	
VIIa (DMCO-d ₆)	2,24 с (3H, 3-Me), 6,81 д (1H, H ⁶ , J 9 Гц), 7,23 д (1H, H ⁵ , J 9 Гц)	6,93-7,45 м (5H, Ph)	7,88 с (1H, NH), 8,76 уш.с (1H, NH), 9,80 с (1H, OH)	
VIIb (DMCO-d ₆)	2,28 с (3H, 3-Me), 6,94 д (1H, H ⁶ , J 9 Гц), 7,27 д (1H, H ⁵ , J 9 Гц)	7,24-7,46 м (5H, Ph)	7,82 с (1H, NH), 7,97 с (1H, NH), 8,95 с (1H, OH)	
VIIc (DMCO-d ₆)	2,26 с (3H, 3-Me), 6,80 д (1H, H ⁶ , J 8,7 Гц), 7,24 д (1H, H ⁵ , J 8,7 Гц)	7,43 уш.с (4H, 4-Br-C ₆ H ₄)	8,08 с (1H, NH), 9,06 с (1H, NH), 9,97 уш.с (1H, OH)	
VIIIa (DMCO-d ₆)	2,15 с (3H, 5-Me), 6,78 с (1H, H ⁶), 7,67 с (1H, H ⁵)	6,93-7,45 м (5H, Ph)	7,80 с (1H, NH), 8,88 уш.с (1H, NH), 9,69 с (1H, OH)	
VIIIb (DMCO-d ₆)	2,14 с (3H, 5-Me), 6,79 с (1H, H ⁶), 7,76 с (1H, H ⁵)	7,24-7,46 м (5H, Ph)	7,88 с (1H, NH), 9,07 с (1H, NH), 9,84 уш.с (1H, OH)	
VIIIc (DMCO-d ₆)	2,13 с (3H, 5-Me), 6,79 с (1H, H ⁶), 7,77 с (1H, H ⁵)	7,43 уш.с (4H, 4-Br-C ₆ H ₄)	7,98 с (1H, NH), 9,18 с (1H, NH), 9,97 уш.с (1H, OH)	
IX (DMCO-d ₆)	2,28 с (3H, 3-Me), 7,69 с (1H, H ⁵)	7,43 уш.с (4H, 4-Br-C ₆ H ₄)	8,20 с (1H, NH), 9,19 с (1H, NH), 9,97 уш.с (1H, OH)	
X (CDCl ₃)	2,40 с (3H, 3-Me), 7,49 с (1H, H ⁵)	7,49 уш.с (4H, 4-Br-C ₆ H ₄)	7,87 с (1H, NH)	
XIIIa (DMCO-d ₆)	2,19 с (3H, 2-Me), 2,25 с (3H, 3-Me), 7,21 с (1H, H ⁵)	7,42 уш.с (4H, 4-Br-C ₆ H ₄)	7,92 с (1H, NH), 8,90 уш.с (1H, NH), 9,51 с (1H, OH)	
XIIIb (DMCO-d ₆)	2,20 с (3H, 2-Me), 2,28 с (3H, 3-Me), 7,20 с (1H, H ⁵)	7,50 д.д (1H, H ⁵ , H ³⁵ , J 2,1 Гц, H ⁵⁶ , J 9 Гц), 7,82 д (1H, H ³ , J 2,1 Гц), 8,04 д (1H, H ⁶ , J 9 Гц)	8,26 с (1H, NH), 8,72 с (1H, NH), 9,26 с (1H, OH)	
XIIIc (DMCO-d ₆)	2,20 с (3H, 2-Me), 2,29 с (3H, 3-Me), 7,22 с (1H, H ⁵)	2,24 с (3H, Me, 2-Br-4-Me-C ₆ H ₄), 7,15 д.д (1H, H ⁵ , H ³⁵ , J 0,9 Гц, H ⁵⁶ , J 8,4 Гц), 7,46 д (1H, H ³ , J 0,9 Гц), 7,90 д (1H, H ⁶ , J 8,4 Гц)	8,12 с (1H, NH), 8,73 уш.с (1H, NH), 8,98 с (1H, OH)	

Продолжение таблицы 2

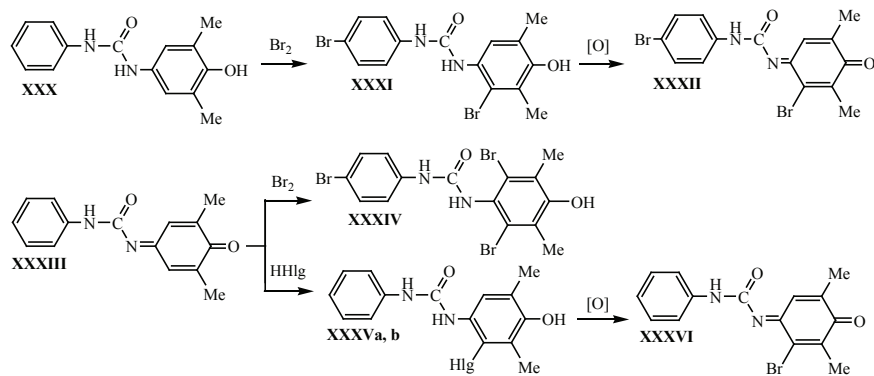
1	2	3	4
XIVa (DMCO-d ₆)	2,11 с (3H, 2-Me), 2,20 с (3H, 3-Me), 6,71 с (1H, H ^β)	6,91–7,42 м (5H, Ph)	7,63 с (1H, NH), 8,74 с (1H, NH), 9,88 с (1H, OH)
XIVb (DMCO-d ₆)	2,17 с (3H, 2-Me), 2,20 с (3H, 3-Me), 7,21 с (1H, H ^β)	2,23 с (3H, Me, 2-Br-4-Me-C ₆ H ₄), 7,06 д (2H, H ^β), 7,32 д (2H, H ^β), 7,9 Гц 2,25 с (3H, Me, 2-Br-4-Me-C ₆ H ₄), 7,12 д.д. (1H, H ^β), H ^β : J 2,1 Гц, H ^β : J 9 Гц, 7,43 д (1H, H ^β), J 2,1 Гц, 7,87 д (1H, H ^β), J 9 Гц	7,78 с (1H, NH), 8,61 с (1H, NH), 8,71 с (1H, OH)
XV (CDCl ₃)	2,19 с (3H, 2-Me), 2,26 с (3H, 3-Me), 7,19 с (1H, H ^β)	7,14–7,58 м (5H, Ph)	8,59 с (1H, NH)
XVIa (CDCl ₃)	2,12 с (3H, 2-Me), 2,20 с (3H, 3-Me), 7,19 с (1H, H ^β)		7,52 с (1H, NH)
XVIb (CDCl ₃)	2,04 с (3H, 2-Me), 2,32 с (3H, 3-Me), 7,17 с (1H, H ^β)	2,34 с (3H, Me, 4-Tol), 7,13 д (2H, H ^β), J 8,1 Гц, 7,44 д (2H, H ^β), J 8,1 Гц	7,26 с (1H, NH)
XXI (DMCO-d ₆)	2,19 с (3H, 6-Me), 2,25 с (3H, 3-Me), 7,21 с (1H, H ^β)	7,42 уш.с (4H, 4-Br-C ₆ H ₄)	7,94 с (1H, NH), 8,75 уш.с (1H, NH), 8,92 с (1H, OH)
XXII (DMCO-d ₆)	1,13 с (Me, <i>i</i> -Pr), 1,15 с (Me, <i>i</i> -Pr), 2,24 с (3H, 3-Me), 3,26 м (1H, CH, <i>i</i> -Pr), 7,24 с (1H, H ^β)	7,42 уш.с (4H, 4-Br-C ₆ H ₄)	7,98 с (1H, NH), 8,62 с (1H, NH), 8,94 с (1H, OH)
XXIII (DMCO-d ₆)	2,19 с (3H, 6-Me), 2,27 с (3H, 3-Me), 7,19 с (1H, H ^β)	7,50 д.д (1H, H ^β), H ^β : J 2,1 Гц, H ^β : J 9 Гц, 7,83 д (1H, H ^β), J 2,1 Гц, 8,02 д (1H, H ^β), J 9 Гц	8,27 уш.с (1H, NH), 8,71 уш.с (1H, NH), 8,79 уш.с (1H, OH)
XXIVa (DMCO-d ₆)	1,13 с (3H, Me, <i>i</i> -Pr), 1,15 с (3H, Me, <i>i</i> -Pr), 2,27 с (3H, 3-Me), 3,26 м (1H, CH, <i>i</i> -Pr), 7,24 с (1H, H ^β)	2,25 с (3H, Me, 2-Br-4-Me-C ₆ H ₄), 7,12 д.д. (1H, H ^β), H ^β : J 0,9 Гц, H ^β : J 8,4 Гц, 7,43 д (1H, H ^β), J 0,9 Гц, 7,88 д (1H, H ^β), J 8,4 Гц	8,11 с (1H, NH), 8,63 уш.с (1H, NH), 8,63 уш.с (1H, OH)
XXIVb (DMCO-d ₆)	1,13 с (Me, <i>i</i> -Pr), 1,15 с (Me, <i>i</i> -Pr), 2,26 с (3H, 3-Me), 3,26 м (1H, CH, <i>i</i> -Pr), 7,25 с (1H, H ^β)	7,51 д.д (1H, H ^β), H ^β : J 1,8 Гц, H ^β : J 9,0 Гц, 7,84 д (1H, H ^β), J 1,8 Гц, 8,04 д (1H, H ^β), J 9,0 Гц	8,29 с (1H, NH), 8,67 с (1H, NH), 8,79 с (1H, OH)
XXVa (CDCl ₃)	1,10 с (Me, <i>i</i> -Pr), 1,13 с (Me, <i>i</i> -Pr), 2,41 с (3H, 3-Me), 3,10 м (1H, CH, <i>i</i> -Pr), 7,04 с (1H, H ^β)	2,34 с (3H, Me, 2-Br-4-Me-C ₆ H ₄), 7,19 д.д. (1H, H ^β), H ^β : J 1,8 Гц, H ^β : J 8,4 Гц, 7,34 д (1H, H ^β), J 1,8 Гц, 8,15 д (1H, H ^β), J 8,4 Гц	7,40 с (1H, NH)

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
XXVb (CDCl ₃)	1,11 с (Me, <i>i</i> -Pr), 1,13 с (Me, <i>i</i> -Pr), 2,40 с (3H, 3-Me), 3,10 м (1H, CH, <i>i</i> -Pr), 7,01 с (1H, H ^δ)	7,49 д.д (1H, H ^ε , H ^δ); J 2,1 Гц, H ^ε ; J 7,8 Гц), 7,73 д (1H, H ^ε , J 2,1 Гц), 8,25 д (1H, H ^ε ; J 7,8 Гц)	7,48 с (1H, NH)
XXVIa (DMCO-d ₆)	2,17 с (3H, 6-Me), 2,20 с (3H, 3-Me), 7,21 с (1H, H ^δ)	6,91–7,44 м (5H, Ph)	7,86 с (1H, NH), 8,76 с (1H, NH), 8,79 с (1H, OH)
XXVIb (DMCO-d ₆)	2,19 с (3H, 6-Me), 2,23 с (3H, 3-Me), 7,24 с (1H, H ^δ)	2,25 с (3H, Me, 4-Tol), 7,06 д (2H, H ^ε); J 8,4 Гц), 7,32 д (2H, H ^ε ; J 8,4 Гц)	7,83 с (1H, NH), 8,61 с (1H, NH), 8,66 с (1H, OH)
XXVII (DMCO-d ₆)	1,11 с (Me, <i>i</i> -Pr), 1,13 с (Me, <i>i</i> -Pr), 2,06 с (3H, 3-Me), 3,02 м (1H, CH, <i>i</i> -Pr), 7,06 с (1H, H ^δ)	7,39 уш.с (5H, Ph)	7,65 с (1H, NH), 8,81 с (1H, NH), 9,04 с (1H, OH)
XXVIIIa (CDCl ₃)	2,05 с (3H, 6-Me), 2,33 с (3H, 3-Me), 7,12 с (1H, H ^δ)	7,16–7,58 м (5H, Ph)	7,29 уш.с (1H, NH)
XXVIIIb (CDCl ₃)	2,08 с (3H, 6-Me), 2,35 с (3H, 3-Me), 6,96 с (1H, H ^δ)	2,25 с (3H, Me, 4-Tol), 7,18 д (2H, H ^ε); J 8,7 Гц), 7,44 д (2H, H ^ε ; J 8,7 Гц)	7,51 с (1H, NH)
XXIX (CDCl ₃)	1,18 с (Me, <i>i</i> -Pr), 1,21 с (Me, <i>i</i> -Pr), 2,01 с (3H, 3-Me), 3,28 м (1H, CH, <i>i</i> -Pr), 6,51 с (1H, H ^δ)	7,48 уш.с (5H, Ph)	7,07 уш.с (1H, NH)
XXXI (DMCO-d ₆)	2,15 с (3H, 6-Me), 2,29 с (3H, 2-Me), 7,37 с (1H, H ^δ)	7,43 с (4H, 4-Br-C ₆ H ₄)	7,87 уш.с (1H, NH), 8,51 уш.с (1H, NH), 9,29 с (1H, OH)
XXXII (CDCl ₃)	2,05 с (3H, 2-Me), 2,28 с (3H, 6-Me), 7,24 с (1H, H ^δ)	7,47 с (4H, 4-Br-C ₆ H ₄)	7,47 с (1H, NH)
XXXIV (DMCO-d ₆)	2,27 с (6H, 2,6-diMe)	7,42 с (4H, 4-Br-C ₆ H ₄)	7,52 с (1H, NH), 7,96 уш.с (1H, NH), 9,02 уш.с (1H, OH)
XXXVa (DMCO-d ₆)	2,12 с (3H, 6-Me), 2,21 с (3H, 2-Me), 6,72 с (1H, H ^δ)	6,89–7,44 м (5H, Ph)	7,51 уш.с (1H, NH), 7,69 с (1H, OH), 8,76 уш.с (1H, NH)
XXXVb (DMCO-d ₆)	2,11 с (3H, 6-Me), 2,25 с (3H, 2-Me), 6,71 с (1H, H ^δ)	6,92–7,42 м (5H, Ph)	7,63 уш.с (1H, NH), 8,75 уш.с (1H, NH), 9,98 с (1H, OH)

Окончание таблицы 2

1	2	3	4
XXXVI (CDCl ₃)	2,26 с (3H, 6-Me), 2,42 с (3H, 2-Me), 6,57 с (1H, H ⁵)	7,14–7,40 м (5H, Ph)	7,10 уш.с (1H, NH)
XXXIX (DMCO-d ₆)	2,10 с (3H, 5-Me), 2,22 с (3H, 3-Me), 6,70 с (1H, H ⁶)	2,22 с (3H, Me, 2-Br-4-Me-C ₆ H ₄), 7,11 д.д (1H, H ⁵ , H ^{3,5} J 2,1 Гц, H ^{5,6} J 7,8 Гц), 7,43 д (1H, H ³ , J 2,1 Гц), 7,59 д (1H, H ⁶ , J 7,8 Гц)	7,84 уш.с (1H, NH), 8,71 уш.с (1H, NH), 9,59 уш.с (1H, OH)
XLa (DMCO-d ₆)	2,26 с (6H, 3,5-diMe)	2,24 с (3H, Me, 4-Tol), 7,04 д (2H, H ^{3,5} , J 8,1 Гц), 7,31 д (2H, H ^{2,6} , J 8,1 Гц)	7,84 уш.с (1H, NH), 8,59 уш.с (1H, NH), 9,99 уш.с (1H, OH)
XLb (DMCO-d ₆)	2,28 с (6H, 3,5-diMe)	2,25 с (3H, Me, 2-Br-4-Me-C ₆ H ₄), 7,11 д.д (1H, H ⁵ , H ^{3,5} J 2,1 Гц, H ^{5,6} J 7,8 Гц), 7,43 д (1H, H ³ , J 2,1 Гц), 7,84 д (1H, H ⁶ , J 7,8 Гц)	8,18 уш.с (1H, NH), 8,60 уш.с (1H, NH), 9,63 уш.с (1H, OH)
XLla (CDCl ₃)	2,44 с (6H, 3,5-diMe)	2,34 с (3H, Me, 4-Tol), 7,17 д (2H, H ^{3,5} , J 7,2 Гц), 7,42 д (2H, H ^{2,6} , J 7,2 Гц)	8,09 уш.с (1H, NH)
XLlb (CDCl ₃)	2,43 с (6H, 3,5-diMe)	2,33 с (3H, Me, 2-Br-4-Me-C ₆ H ₄), 7,15 д.д (1H, H ⁵ , H ^{3,5} J 2,1 Гц, H ^{5,6} J 7,8 Гц), 7,39 д (1H, H ³ , J 2,1 Гц), 8,04 д (1H, H ⁶ , J 7,8 Гц)	7,39 с (1H, NH)
XLIIa (DMCO-d ₆)	2,11 с (3H, 5-Me), 2,20 с (3H, 3-Me), 6,71 с (1H, H ⁶)	6,89–7,44 м (5H, Ph)	7,63 с (1H, NH), 8,75 уш.с (1H, NH), 9,89 уш.с (1H, OH)
XLIIb (DMCO-d ₆)	2,11 с (3H, 5-Me), 2,25 с (3H, 3-Me), 6,71 с (1H, H ⁶)	6,89–7,45 м (5H, Ph)	7,69 с (1H, NH), 8,83 уш.с (1H, NH), 9,94 уш.с (1H, OH)
XLIII (CDCl ₃)	2,26 с (3H, 5-Me), 2,37 с (3H, 3-Me), 6,53 с (1H, H ⁶)	7,14–7,39 м (5H, Ph)	7,52 уш.с (1H, NH)
XLVI (DMCO-d ₆)	—	7,35 д.д (1H, H ⁵ , H ^{3,5} J 2,4 Гц, H ^{5,6} J 9,0 Гц), 7,68 д (1H, H ³ , J 2,4 Гц), 8,09 д (1H, H ⁶ , J 9,0 Гц)	6,48 уш.с (2H, NH ₂), 7,95 с (1H, NH)



XXXV: Hlg=Cl (a), Hlg=Br (b).

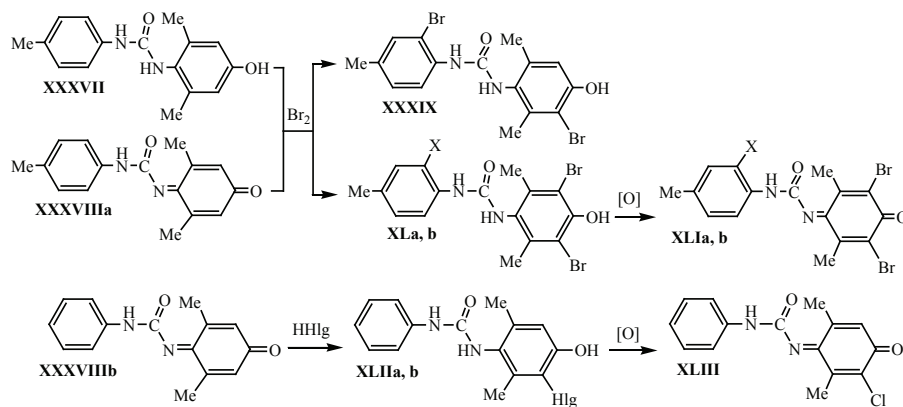
Схема 5

В спектрах ЯМР ^1H соединений (XXXI, XXXII) присутствует синглет протона H^5 при δ 7,37 и 7,24 м.д., соответственно, что подтверждает наличие одного атома брома в ядре аминифенола (XXXI) и хинонимина (XXXII). Для спектров ЯМР ^1H моногалогензамещенных продуктов (XXXVa, b, XXXVI) характерно наличие синглета протона H^5 в области δ 6,71–6,72 и 6,57 м.д., соответственно. Характерной особенностью спектров ЯМР ^1H соединений (XXXI, XXXII, XXXIV) является наличие уширенного синглета четырех протонов арильного фрагмента в области δ 7,42–7,47 м.д., что свидетельствует об эквивалентности их химических сдвигов и вхождении атома брома в пара-положение арильного фрагмента (см. табл. 2).

При бромировании 3,5-диметил-*N*-толиламинокарбонил-4-аминофенола (XXXVII) в уксусной кислоте с соотношением реагентов 1:2 получена смесь монобромзамещенного в аминифенольном ядре соединения (XXXIX, 32%) с атомом брома в орто-положении арильного фрагмента и дибромзамещенного в аминифенольном ядре соединения (XLа, 67%). В результате перекристаллизации и окисления данной смеси выделен чистый хинонимин (XLIа). При бромировании 1,4-хинонмоноимина (XXXVIIIа) в хлороформе с соотношением реагентов 1:2 получен 4-амино-2,6-дибром-3,5-диметил-*N*-(ариламинокарбонил)фенол (XLb), дальнейшее окисление которого привело к соответствующему хинонимину (XLIIb) (схема 6).

В результате гидрогалогенирования хинонимина (XXXVIIIb) в индивидуальном виде выделены соединения (XLIIа, b), а при окислении монохлорзамещенного аминифенола (XLIIа) получен хинонимин (XLIII).

В спектрах ЯМР ^1H 4-аминофенолов (XXXIX, XLIIа, b) и хинонимина (XLIII) присутствует синглет протона H^6 в области δ 6,70–6,71 и 6,53 м.д., соответственно. Для спектров ЯМР ^1H продуктов (XLа, XLIа) характерно наличие дублетов протонов $\text{H}^{3'5'}$ и $\text{H}^{2'6'}$ в области δ 7,04–7,17 и 7,31–7,42 м.д. соответственно, а в спектрах ЯМР ^1H соединений (XXXIX, XLb, XLIIb) присутствуют дублет дублета протона H^5 в области δ 7,11–7,15 м.д., дублет протона H^3 в области δ 7,39–7,43 м.д. и дублет протона H^6 в области δ 7,59–8,04 м.д. (см. табл. 2).



XL, XLI: X=H (a), X=Br (b); XLII: Hlg=Cl (a), Hlg=Br (b).

Схема 6

При действии брома на 4-амино-2,6-ди-трет-бутил-N-(фениламинокарбонил)фенол (XLIV) и 2,6-ди-трет-бутил-N-фениламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноимин (XLV) наряду с бромированием протекает разложение исходного соединения с образованием дибромзамещённой в арильном фрагменте арилмочевины (XLVI) и 2,6-дибром-3,5-ди-трет-бутилхинона (XLVII) (схема 7).

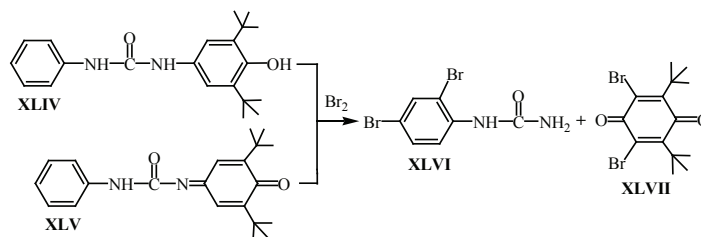


Схема 7

Таким образом, эксперимент показал, что во всех случаях бромирования N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм наблюдается бромирование арильного фрагмента. Это обусловлено соседством NH-группы, которая обладает +M-эффектом и является ориентантом первого рода – повышает электронную плотность в бензольном кольце, особенно на углеродных атомах в орто- и пара-положениях, что благоприятствует взаимодействию данных атомов с электрофильными реагентами [14], в частности, с галогенами. Поэтому при галогенировании N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм образуется большое количество изомеров, имеющих схожие физико-химические свойства, что обуславливает сложность их разделения. В связи с этим нам не удалось разделить и выделить продукты хлорирования и выделить в индивидуальном виде продукты бромирования (VIIa–с, VIIIa–с, XIIIb, XXII, XXIII, XXIVb, XXXIX, XLa). Ранее галогенирование арильного фрагмента

было характерно только для N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов, содержащих в арильном фрагменте донорную группу OMe [15].

На основании представленных данных можно сделать вывод, что для получения индивидуальных моногалогензамещенных производных N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов без вхождения атома галогена в арильный фрагмент наиболее подходит гидрогалогенирование соответствующих хинонмоноиминов.

Галогенирование N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм позволяет выделить индивидуальные продукты только для случаев бромирования отдельных представителей, но это направление синтеза галогенпроизводных позволяет получить продукты с атомом галогена не только в аминфенольном ядре, но и в арильном фрагменте. В результате выполненного эксперимента найдены оптимальные условия бромирования N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов и соответствующих 4-аминофенолов с целью получения на их основе индивидуальных бромсодержащих продуктов (IX, X, XIIIa, c, XIV–XVI, XXI, XXIVa, XXV–XXIX, XXXI, XXXII, XXXV–XXXVI). Следует отметить, что соединения (X, XV, XVI, XXV, XXVIII, XXIX, XXXII, XXXVI) могут выступать синтонами в синтезе гетероциклических соединений на их основе – 2-ариламино-6-гидрокси-1,3-бензоксазолов [4].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Спектры ЯМР ^1H измерены на приборе Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц относительно ТМС. ИК спектры получены на спектрометре UR-20 в таблетках KBr. Образование продуктов реакции и их чистоту контролировали с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254. В качестве растворителя использовали хлороформ, элюент бензол–гексан (10:1), проявление – УФ светом.

N-Ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноимины (I, V, XIa, b, XVIIa,b, XVIII, XVIII, XVII–XXXVIII) и 4-аминофенолы (VI, XIIa, b, XIX, XX, XXX) синтезированы по методикам, приведенным в работе [5].

Взаимодействие 4-толилизотиоцианата (II) с 2-хлор-1,4-аминофенолом (III). К суспензии 2 ммоль аминофенола (III) в 3 мл осушенного диоксана при постоянном перемешивании прибавляли по каплям 0,3 мл изотиоцианата (II). Осадок, который образовывался через 20–30 мин, отфильтровывали, перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Характеристики соединения (IV) приведены в табл. 1, а данные спектра ЯМР ^1H – в табл. 2.

Гидрохлорирование хинониминов (I, V, XIa, b, XVIIa, XXXIII, XXXVIIIb). В раствор 2 ммоль хинонимина в 5 мл осушенного хлороформа пропускали ток сухого газообразного хлористого водорода в течение 20–30 мин. Осадок промывали небольшим количеством уксусной кислоты, сушили и перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Данные спектров ЯМР ^1H синтезированных соединений (IV, VIIa, VIIIa, XIVa, b, XXVIa, XXXVa, XLIIa) приведены в таблице 1, а характеристики индивидуальных соединений (IV, XIVa, b, XXVIa, XXXVa, XLIIa) – в таблице 2.

Гидробромирование хинониминов (V, XVIIb, XVIII, XXXIII, XXXVIIIb). В раствор 2 ммоль хинонимина в 3 мл уксусной кислоты при перемешивании порциями вносили 1 мл 40%-ной бромистоводородной кислоты. Перемешивали 20–30 мин, добавляли воду до образования осадка, который отфильтровывали и сушили. Перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Данные спектров ЯМР ^1H синтезированных соединений (VIIb, VIIIb, XXVIb, XXVII, XXXVb, XLIIb)

приведены в табл. 1, а характеристики индивидуальных соединений (XXVIb, XXVII, XXXVb, XLIIb) – в табл. 2.

Бромирование соединений (VI, XIIa, b, XVIII, XIX, XX, XXX, XXXIII, XXXVII, XXXVIIIa, XLIV, XLV). К раствору 2 ммоль исследуемых соединений в 3 мл CHCl_3 , AcOH , ДМФА по каплям при перемешивании добавляли раствор брома в соответствующем растворителе, создавая необходимое соотношение исходное вещество – бром (1:2, 1:5). Через несколько часов осадок отфильтровывали, промывали уксусной кислотой и перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Данные спектров ЯМР ^1H синтезированных соединений (VIIc, VIIIc, IX, XIIIa–c, XXI–XXIV, XXXI, XXXIV, XXXIX, XLa, b, XLVI) приведены в табл. 1, а характеристики индивидуальных соединений (XIIIa, c, XXI, XXIVa, XXXI, XXXIV, XLb, XLVI) – в табл. 2.

Окисление соединений (IX, VIIIc, XIVa, b, XXIVa, b, XXVIa, b, XXVII, XXXI, XXXVb, XLa, b, XLIIa). К 2 ммоль соответствующего аминофенола в 5 мл уксусной кислоты при комнатной температуре добавляли 2,6 ммоль тетраацетата свинца и перемешивали до изменения окраски до ярко-желтой. К реакционной массе добавляли 0,5 мл этиленгликоля и перемешивали еще 5 мин. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали метанолом, сушили. Перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Характеристики синтезированных соединений (X, XV, XVIa, b, XXVa, b, XXVIIIa, b, XXIX, XXXII, XXXVI, XLIa, b, XLIII) приведены в табл. 1, а данные спектров ЯМР ^1H – в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдеенко А.П., Коновалова С.А. Галогенирование N-замещенных пара-хинониминов и эфиров пара-хинонмоно-оксимов. V. Хлорирование и бромирование диалкилзамещенных N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов // *ЖОрХ*. – 2006. – Т. 42, № 5. – С.689-701.
2. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н., Паламарчук Г.В., Зубатюк Р.И., Шишкин О.В. Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. IX. Галогенирование N-арил-2,6(3,5)-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм // *ЖОрХ*. – 2009. – Т. 45, № 11. – С.1660-1670.
3. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Леденёва О.П., Санталова А.А., Пироженко В.В., Паламарчук Г.В., Шишкин О.В. Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. XIV. Галогенирование N-[арилсульфонилимино-(фенил)метил]-2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов и их восстановленных форм // *ЖОрХ*. – 2012. – Т. 48, № 7. – С.933-942.
4. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Леденёва О.П., Лудченко О.Н., Паламарчук Г.В., Зубатюк Р.И., Шишкин О.В. Галогенирование N-замещенных пара-хинонмоноиминов и эфиров пара-хинонмонооксимов. XIII. Некоторые особенности бромирования N-ацетил(арил)-1,4-бензохинонмоноиминов // *ЖОрХ*. – 2011. – Т. 47, № 10. – С.1482-1487.
5. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Сергеева А.Г., Зубатюк Р.И., Паламарчук Г.В., Шишкин О.В. Синтез и структура N-алкил(арил)аминокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов // *ЖОрХ*. – 2008. – Т. 44, № 12. – С.1791-1798.
6. Кравченко А.Н., Сигачев А.С., Максарева Е.Ю., Газиева Г.А., Трунова Н.С., Ложкина Б.В., Пивина Т.С., Ильин М.М., Лысенко К.А., Нелюбина Ю.В., Даванков В.А., Лебедев О.В., Махова Н.Н., Тартаковский В.А. Синтез новых хиральных моно-, ди-, три- и тетраалкилгликольурилов // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2005. – № 3. – Р. 680-692.
7. Cooley J.H., Jacobs P.T. Oxidative ring closure of 1-benzyloxy-3-arylureas to 1-benzyloxybenzimidazolones // *J. Org. Chem.* – 1975. – Vol. 40, N 5. – P. 552-557. <http://dx.doi.org/10.1021/jo00893a002>
8. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Медицина. 1998. – 736 с.
9. Ильясов С.Г., Чикина М.В., Толстикова Т.Г. Синтез 4,5-дизамещенных производных имидазолидин-2-онов взаимодействием глиоксала с моноалкилмочевинами // *Ползуновский вестник*. – 2010. – № 4. – С. 9-12.

10. Adams R., Looker J.H. Quinone imides. IV. p-Quinone monosulfonimides // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73, N 3. – P. 1145-1149. <https://doi.org/10.1021/ja01147a078>
11. Robertson P.W. Secondary mechanisms in the halogenation of phenols and aromatic sulphonamides // J. Chem. Soc. – 1956. – P. 1883-1884.
12. Бурмистров К.С., Юрченко А.Г. Присоединение хлористого водорода к N-арил-1,4-бензохинонмоноиминам // ЖОрХ. – 1985. – Т. 21, № 3. – С. 575-578.
13. Торопин Н.В., Бурмистров К.С., Бурмистров С.И., Зайченко Н.Л. Реакция бромистого водорода с N-(п-толил)- и N-(п-толилсульфонил)-1,4-бензохинонмоноиминами // ЖОрХ. – 1986. – Т. 22, № 5. – С. 999-1005.
14. Общая органическая химия. Азотсодержащие соединения. / Под ред. Д. Бартона, УД. Оллиса. / Под ред. И.О. Сазерленда. – Пер. с англ. / Под ред. Н.К. Кочеткова, Л.В. Бакинского. – Т. 3. – М.: Химия, 1982. – 736 с.
15. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н. Галогенирование 4-ароиламидофенолов, содержащих одну или несколько метоксильных групп в ароильном радикале // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – №2. – С.21-37.

Стаття надійшла до редакції 23.11.2016

С. О. Коновалова, А. П. Авдеенко, О. М. Лисенко

Донбаська державна машинобудівна академія, вул. Академічна, 72, Краматорськ-13, Україна, 84313; e-mail: chimist@dgma.donetsk.ua

СИНТЕЗ ГАЛОГЕНВМІСНИХ ПОХІДНИХ N-АРИЛАМИНОКАРБОНІЛ-1,4-БЕНЗОХІНОНМОНОІМІНІВ

Галогенування N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминів є найбільш вдалим методом синтезу похідних на їх основі з атомом галогену в амінофенольному ядрі. В результаті бромовання N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминів та їх відновлених форм виявлено бромовання як амінофенольного ядра, так і арильного фрагменту. Знайдено оптимальні умови одержання індивідуальних бромвмісних продуктів з різною кількістю атомів бром у молекулі.

Ключові слова: N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноимини, бромовання, гідрогалогенування, окиснення.

S. A. Konovalova, A. P. Avdeenko, E. N. Lysenko

Donbass State Engineering Academy, Akademichna str., 72, Kramatorsk-13, Ukraine, 84313; chimist@dgma.donetsk.ua

SYNTHESIS OF HALOGEN DERIVATIVES OF N-ARYLAMINOCARBONYL-1,4-BENZOQUINONE MONOIMINES

The hydrohalogenation of N-arylamino-carbonyl-1,4-benzoquinone monoimines is optimal method to obtain the halogenated derivatives. This method allows obtaining the pure products in high yield with a halogen atom in the aminophenol ring.

The bromination of N-arylamino-carbonyl-1,4-benzoquinone monoimines and their reduced forms allows obtaining of individual products only in several cases. The bromination allows synthesizing of products with a halogen atom not only in the aminophenol ring, but in the aryl moiety too.

As a result of the experiment we have found the optimal conditions to synthesis the N-arylamino-carbonyl-1,4-benzoquinone monoimine derivatives containing halogen atom.

The bromination and hydrohalogenation products with one free ortho-position toward to the imine carbon atom of the quinoid ring can be used as synthons in the synthesis of heterocyclic compounds – 1,3-benzoxazole derivatives.

Keywords: N-arylamino-carbonyl-1,4-benzoquinone monoimines, bromination, hydrohalogenation, oxidation.

REFERENCES

1. Avdeenko A.P., Konovalova S.A. Halogenation of N-substituted para-quinone monoimines and para-quinone monooxime esters: V. Chlorination and bromination of N-arylsulfonyl-1,4-benzoquinone monoimines dialkyl-substituted in the quinoid ring. *Russ. J. Org. Chem.*, 2006, vol. 42, no. 5, pp. 669-682. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070428006050058>
2. Avdeenko A.P., Konovalova S.A., Ludchenko O.N., Palamarchuk G.V., Shishkin O.V. Halogenation of N-substituted para-quinone monoimines and para-quinone monoximes ethers: IX. Halogenation of N-aryloyl-2,6(3,5)-dimethyl-1,4-benzoquinone monoimines and their reduced forms. *Russ. J. Org. Chem.*, 2009, vol. 45, no. 11, pp. 1651-1662. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070428009110128>
3. Avdeenko A.P., Konovalova S.A., Ledeneva O.P., Santalova A.A., Pirozhenko V.V., Palamarchuk G.V., Shishkin O.V. Halogenation of N-substituted p-quinone monoimines and p-quinone monooxime ethers: XIV. Halogenation of N-[arylsulfonylimino(phenyl)methyl]-2,5-dialkyl-1,4-benzoquinone monoimines and their reduction products. *Russ. J. Org. Chem.*, 2012, vol. 48, no. 7, pp. 928-937. <http://dx.doi.org/10.1134/S107042801207007X>
4. Avdeenko A.P., Konovalova S.A., Ledeneva O.P., Ludchenko O.N., Palamarchuk G.V., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V. Halogenation of N-substituted p-quinone monoimines and p-quinone monooxime ethers: XIII. Specificity of bromination of N-acetyl(aryloyl)-1,4-benzoquinone monoimines. *Russ. J. Org. Chem.*, 2011, vol. 47, no. 10, pp. 1508-1514. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070428011100101>
5. Avdeenko A.P., Konovalova S.A., Sergeeva A.G., Zubatyuk R.I., Palamarchuk G.V., Shishkin O.V. Synthesis and structure of N-alkyl(aryl)aminocarbonyl-1,4-benzoquinone imines. *Russ. J. Org. Chem.*, 2011, vol. 44, no. 12, pp. 1765-1772. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070428008120075>
6. Kravchenko A. N., Sigachev A. S., Maksareva E. Yu., Gazieva G. A., Trunova N. S., Lozhkina B. V., Pivina T.S., Il'in M.M., Lyssenko K.A., Nelyubina Yu.V., Davankov V.A., Lebedev O.V., Makhova N.N., Tartakovsky V.A. Synthesis of new chiral mono-, di-, tri-, and tetraalkylglycolurils. *Russ. Chem. Bull.*, 2005, vol. 54, no. 3, pp. 691-704. <http://dx.doi.org/10.1007/s11172-005-0307-3>
7. Cooley J.H., Jacobs P.T. Oxidative ring closure of 1-benzyloxy-3-arylureas to 1-benzyloxybenzimidazolones. *J. Org. Chem.*, 1975, vol. 40, no. 5, pp. 552-557. <http://dx.doi.org/10.1021/jo00893a002>
8. Mashkovskii M. D. *Lekarstvennye sredstva [Drugs]*. Moscow, Novaya Volna, 1998, vol. 1, 736 p. (in Russian).
9. Il'yasov S.G., Chikina M.V., Tolstikova T.G. Sintez 4,5-dizameshchennykh proizvodnykh imidazolidin-2-onov vzaimodeystviem glioksalia s monoalkilmochevinami [Reaction of glyoxal with monoalkyl ureas to synthesis of imidazolidine-2-ones 4,5-disubstituted derivatives]. *Polzunovskiy vestnik*, 2010, no. 4, pp. 9-12. Available at: http://elibr.altstu.ru/elibr/books/Files/pv2010_04_1/pdf/009ilyasov.pdf
10. Adams R., Looker J.H. Quinone Imides. IV. p-Quinone monosulfonimides. *J. Amer. Chem. Society*, 1951, vol. 73, no. 3, pp. 1145-1149. <https://doi.org/10.1021/ja01147a078>
11. Robertson P.W. Secondary mechanisms in the halogenation of phenols and aromatic sulphonamides. *J. Chem. Soc.*, 1956, pp. 1883-1884. <https://doi.org/10.1039/JR9560001881>
12. Burmistrov K.S., Yurchenko A.G. Prisoedinenie khloristogo vodoroda k N-aryl-1,4-benzokhinonmonoiminam [Addition of hydrogen chloride to N-aryl-1,4-benzoquinone monoimines]. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 1985, vol 21, no. 3, pp. 575-578. (in Russian).
13. Toropin N.V., Burmistrov K.S., Burmistrov S.I., Zaychenko N.L. Reaktsia bromistogo vodoroda s N-(p-tolil)- i N-(p-tolilsulfonyl)-1,4-benzokhinonmonoiminami [Reaction of hydrogen bromide with N-(p-tolyl)- and N-(p-tolylsulphonyl)-1,4-benzoquinone monoimines]. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 1986, vol 22, no. 5, pp. 999-1005. (in Russian).
14. *Comprehensive organic chemistry: the synthesis and reactions of organic compounds. Nitrogen compounds.* / Ed. D. Barton, W.D. Ollis. / Ed. I.O. Sutherland. Oxford, Pergamon press, 1979, vol. 2, 1329 p.
15. Avdeenko A.P., Konovalova S.A., Ludchenko O.N. Galogenirovanie 4-aroilamidofenolov, soderzhashchikh odnu ili neskolko metoksilnykh grup v aroilnom radikale [Halogenation of 4-arylamido phenols containing one or more methoxyl groups in the aroyl radical]. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2007, no. 2, pp. 21-37. (in Russian).