

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

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

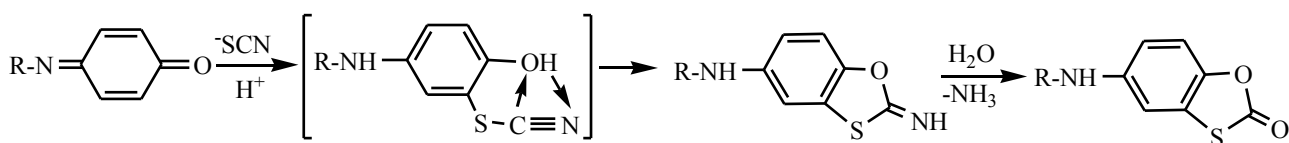
Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск

Украинская инженерно-педагогическая академия, г. Славянск

В РЕЗУЛЬТАТЕ РОДАНИРОВАНИЯ N-[АРИЛСУЛЬФОНИЛИМИНО(МЕТИЛ)МЕТИЛ]- и N-АЦЕТИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ ОБРАЗУЮТСЯ КАК 1,3-БЕНЗОКСАТИОЛ-2-ОНЫ, ТАК И 1,3-БЕНЗОКСАЗОЛ-2-ТИОНЫ. НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ ЗАВИСИТ ОТ ВЕЛИЧИНЫ ЭНЕРГИИ НСМО ИСХОДНОГО ХИНОНМОНОИМИНА. В СЛУЧАЕ N-АЦЕТИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ, ВЕЛИЧИНА ЭНЕРГИИ НСМО КОТОРЫХ НИЖЕ, ЧЕМ У N-[АРИЛСУЛЬФОНИЛИМИНО(МЕТИЛ)МЕТИЛ]-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ, ВЫДЕЛЕНЫ, В ОСНОВНОМ, 5-АЦЕТИЛАМИНО-1,3-БЕНЗОКСАТИОЛ-2-ОНЫ, ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КОТОРЫХ НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ПРОИСХОДИТ 1,4-ПРИСОЕДИНЕНИЕ РОДАНИД-ИОНА АТОМОМ СЕРЫ С ОРБИТАЛЬНЫМ КОНТРОЛЕМ.

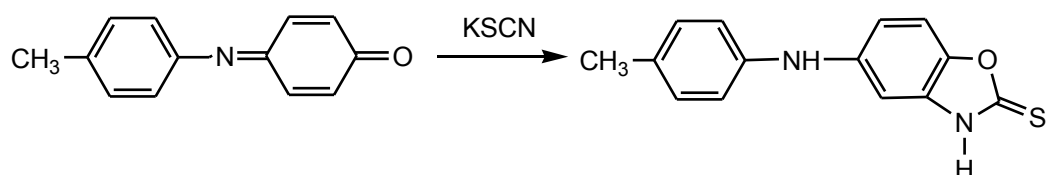
Ранее исследовано взаимодействие N-арил- [1], N-алкансульфонил-N'-алканоил- [2], N-арилсульфонил-, N-ароил-, N-[(N-арилсульфонил)бензимидазил]- [3], N-арилсульфонил-N'-ароил- [4] и N-алкил(трифторметил)сульфонил- [5] 1,4-бензохинониминов с роданидом калия. Роданид-ион $[\text{NCS}]^-$ обладает двумя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

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



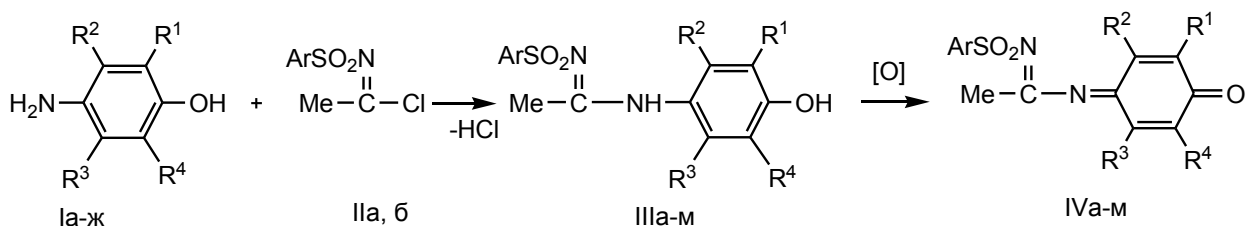
Продукт циклизации – 2-имино-5-трифторметилсульфониламино-1,3-бензоксатиол удалось выделить только для N-трифторметилсульфонил-1,4-бензохинонмоноимина, имеющего у атома азота сильный акцепторный заместитель – группу CF_3SO_2 [5], а продукты 1,4-присоединения – только при роданировании 1,4-бензохинондииминов [2,4], имеющих более высокий ОВП, чем соответствующие 1,4-бензохинонмоноимины.

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



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

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



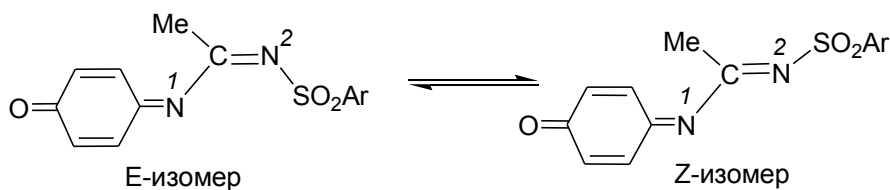
I: $\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$ (а); $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$, $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$ (б); $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{H}$ (в); $\text{R}^3=\text{Me}$, $\text{R}^1=i\text{-Pr}$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{H}$ (г); $\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^3=i\text{-Pr}$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{H}$ (д); $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Me}$, $\text{R}^1=\text{R}^4=\text{H}$ (е); $\text{R}^1=\text{R}^4=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ (ж);

II: $\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ (а), $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (б);

III, IV: $\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ (в, д, ж, и, л), $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (а, б, г, е, з, к, м); $\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$ (а); $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$, $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$ (б); $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{H}$ (в, г); $\text{R}^3=\text{Me}$, $\text{R}^1=i\text{-Pr}$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{H}$ (д, е); $\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^3=i\text{-Pr}$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{H}$ (ж, з); $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Me}$, $\text{R}^1=\text{R}^4=\text{H}$ (и, к); $\text{R}^1=\text{R}^4=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ (л, м).

Схема 1

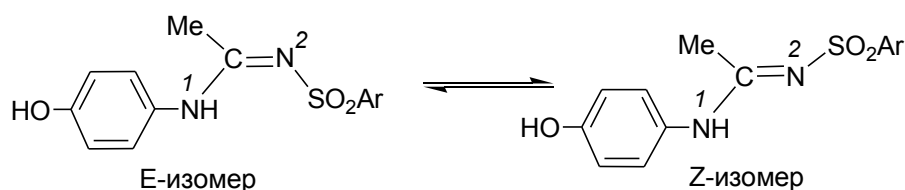
Характерной особенностью спектров ЯМР ^1H хинонмоноиминов (IVa–з, к, м) является наличие двойного набора сигналов (таблица 1). Ранее установлено, что N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноимины имеют два центра изомеризации и одновременно или последовательно независимо друг от друга в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



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

Z,E-Изомеризация атома азота N^2 проявляется также и в спектрах ЯМР ^1H аминифенолов (IIIa–м), причем содержание *Z*-изомера по сравнению с хинонмоноимидами (IVa–м) значительно снижается и составляет от 5 до 14 % (см. табл. 1). Следует отметить, что наименьшее содержание *Z*-изомера (5–6%) наблюдается в аминифенолах (IIIa, л, м), у которых отсутствуют заместители в положениях 3 и 5 аминифенольного ядра, что приводит к

уменьшению эффективного объема заместителя у атома углерода связи $C=N^2$, и, как следствие, к увеличению процентного содержания Е-изомера.

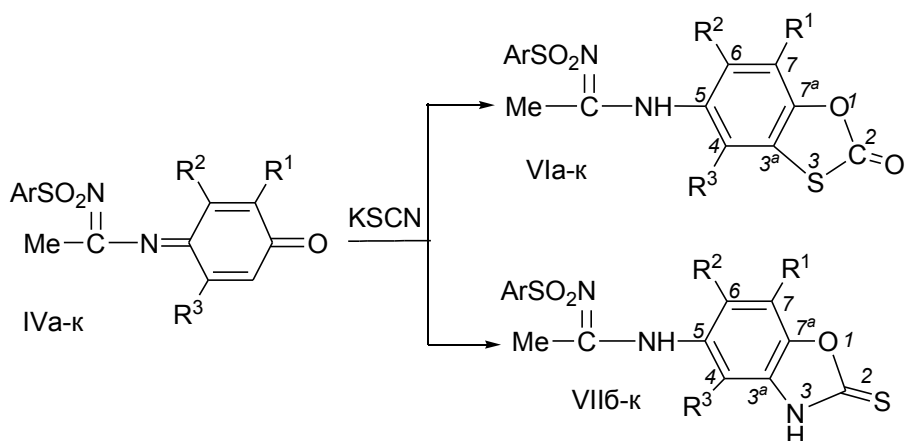


N-ацетил-1,4-бензохинонмоноимины (Va–д) получены в результате окисления соответствующих 4-амино-N-ацетилфенолов оксидом серебра [9] или тетраацетатом свинца [10]. Синтезированные бензохинонмоноимины (Va–д) идентичны полученным ранее [9, 10].

Реакции N-[арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (IVa–м) и N-ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов (Va–д) с KSCN проводили в ледяной уксусной кислоте с соотношением реагентов хинонмоноимин – роданид калия 1:2. Продукты реакции выделяли через сутки после полного осаждения их водой из реакционной массы.

В результате реакции бензохинонмоноиминов (IVa–к) с роданидом калия получены смеси продуктов, включающие 5-арилсульфонилимино(метил)метиламино-1,3-бензоксатиол-2-оны (VIa–к) и 5-арилсульфонилимино(метил)метиламино-1,3-бензоксазол-2-тионы (VIIб–к) (схема 2). Аналог последних ранее был получен только при роданировании N-(4-метилфенил)-1,4-бензохинонмоноимина [1]. Процентное соотношение продуктов реакции (VIa–к) и (VIIб–к) представлено в таблице 2. В индивидуальном виде в результате перекристаллизации удалось выделить 1,3-бензоксатиол-2-оны (VIa, в, г, ж, з). Следует отметить, что в случае 3,5-диметилзамещенных хинонмоноиминов (IVи, к) процентное содержание 1,3-бензоксазол-2-тионов (VIIи, к) является наибольшим – 34 и 56 %.

Место
табл. 2.



Ar = 4-MeC₆H₄ (в, д, ж, и), 4-ClC₆H₄ (а, б, г, е, з, к); R¹=Me, R²=R³=H (а); R¹=R²=Me, R³=H (б); R¹=R³=Me, R²=H (в, г); R³=Me, R¹=i-Pr, R²=H (д, е); R¹=Me, R³=i-Pr, R²=H (ж, з); R²=R³=Me, R¹=H (и, к).

Схема 2

В результате реакции 2,6-диметил-1,4-бензохинонмоноиминов (IVл, м) с KSCN выделены только продукты их восстановления – соответствующие 4-аминофенолы (IIIл, м),

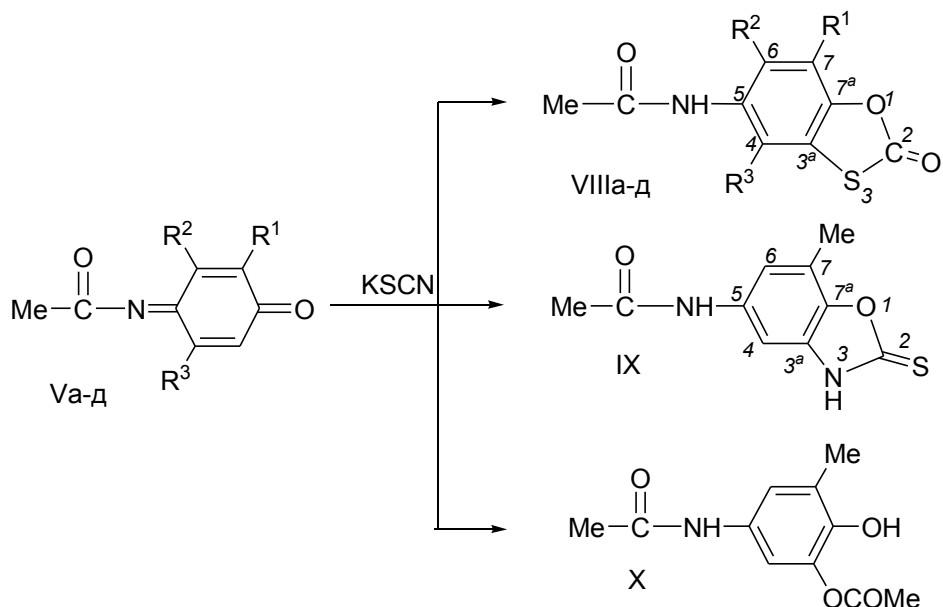
что свидетельствует о региоспецифичности присоединения роданид-иона к 1,4-бензохинонмоноиминам только по схеме 1,4-.

Место
табл. 3.

Строение соединений (VIa–к) доказано на основании данных элементного анализа индивидуально выделенных соединений, спектров ЯМР ^1H , ^{13}C (таблица 3) и ИК-спектров. В спектрах ЯМР ^1H соединений (VIa–к) присутствует уширенный синглет атома водорода группы NH, два (VIa) или один (VIб–к) синглет атомов водорода ароматического ядра 1,3-бензоксатиол-2-она, а протоны водорода метильной группы $\text{ArSO}_2\text{N}=\text{C}(\text{Me})$ проявляется в области δ 2,42–2,48 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C соединения (VIз) присутствуют характерные для 5-замещенных-1,3-бензоксатиол-2-онов сигналы атома углерода группы $\text{C}=\text{O}$ (168,10 м.д.), атома C^{7a} (143.03 м.д.), атома C^{3a} (121,18 м.д.). В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения в области 1780–1750 cm^{-1} , что характерно для группы $\text{C}=\text{O}$ 1,3-бензоксатиол-2-онов, 1645–1630 cm^{-1} – для групп $\text{C}=\text{N}$, 3340–3310 cm^{-1} – для группы NH, и отсутствует поглощение в областях, характерных для групп $-\text{OH}$, $-\text{SCN}$, $-\text{NCS}$.

Строение 1,3-бензоксазол-2-тионов (VIIб–к) установлено на основании спектров ЯМР ^1H и ИК-спектров. В спектрах ЯМР ^1H соединений (VIIб–к) присутствует 2 уширенных синглета протонов групп NH, а сигналы протонов метильных групп и атомов водорода ароматического ядра 1,3-бензоксазол-2-тионов смещены в более сильное поле по сравнению с сигналами аналогичных протонов 1,3-бензоксатиол-2-онов (VIб–к) (см. табл. 3). В ИК-спектрах присутствуют широкие полосы поглощения в области 3300–3100 cm^{-1} , что свидетельствует о наличии групп NH, отсутствует поглощение в областях, характерных для групп $-\text{OH}$, $-\text{SCN}$, $-\text{NCS}$. Отсутствие полосы поглощения в области 2600–2500 cm^{-1} , характерной для тиолов, свидетельствует о том, что данные соединения существуют в тионной форме.

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



$\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ (a); $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{H}$ (б); $\text{R}^3=\text{Me}$, $\text{R}^1=i\text{-Pr}$, $\text{R}^2=\text{H}$ (в); $\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^3=i\text{-Pr}$, $\text{R}^2=\text{H}$ (г); $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Me}$, $\text{R}^1=\text{H}$ (д).

Схема 3

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

1,3-Бензоксазол-2-тион (IX) согласно спектральным данным также как соединения (VIIб–к) существует в тионной форме. В спектре ЯМР ^1H присутствует два уширенных синглета атомов водорода групп NH, а сигналы протонов ароматического ядра и метильных групп 1,3-бензоксазол-2-тиона (IX) сдвинуты в более сильное поле по сравнению с 5-ацетиламино-1,3-бензоксатиол-7-метил-2-оном (VIIIa). В ИК-спектре присутствует широкая полоса поглощения в области $3300\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о наличии групп NH, отсутствует поглощение в областях, характерных для групп $-\text{OH}$, $-\text{SCN}$, $-\text{NCS}$, SH .

Ранее установлено, что направление реакции роданирования N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов определяется энергией НСМО исходного хинонмоноимина – хинонимины с низким значением энергии НСМО реагируют с роданид-ионом по атому серы под орбитальным контролем (N-ароил-, сульфонил-, бензимидаилпроизводные [4, 11]), с высоким – по атому азота под зарядовым контролем (N-[4-метилфенил]-1,4-бензохинонмоноимина [1]). Согласно квантово-химическим расчетам в зависимости от величины энергии НСМО хинонмоноимины без заместителей в хиноидном ядре можно выстроить в следующей последовательности $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{-} (-324,12\text{ кДж/моль}) > \text{PhSO}_2\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{-}$

(-360,27 кДж/моль) > MeC(O)- (-366,65 кДж/моль) > PhSO₂- (-383,05 кДж/моль) > 2,4-(NO₂)₂C₆H₄-(-383,32 кДж/моль). В соответствии с экспериментальными данными для первого представителя данного ряда (N-(4-метилфенил)-1,4-бензохинонмоноимин) присоединение иона SCN⁻ происходит атомом азота [1], а для N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноимина – атомом серы [3]. Роданирование остальных хинонмоноимinov ввиду сложности их выделения в кристаллическом виде ранее не исследовалось. На основании представленных данных можно предположить, что роданирование последнего представителя данного ряда – N-(2,4-динитрофенил)-1,4-бензохинонмоноимина должно протекать строго атомом серы роданид-иона.

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

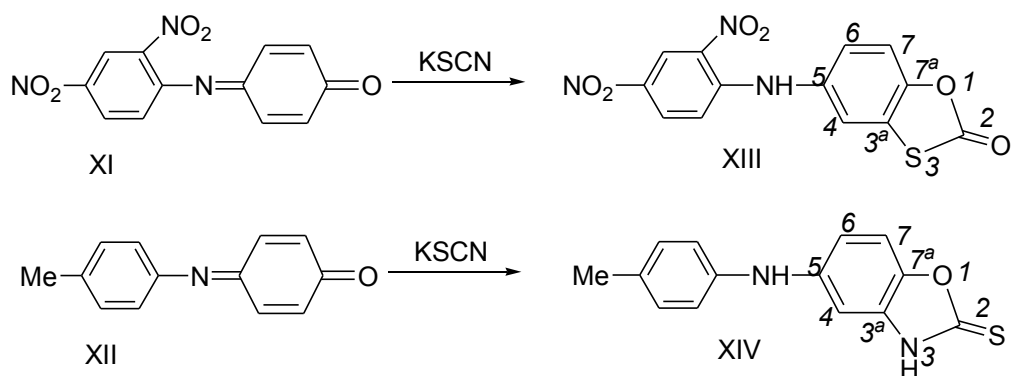


Схема 4

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

Согласно квантово-химическим расчетам введение алкильных заместителей в хиноидное ядро хинонмоноимина повышает энергию его НСМО, что особенно существенно

для 3,5-диметилпроизводных. Это должно приводить к увеличению доли продуктов, образующихся через стадию присоединения роданид-иона атомом азота. Так, энергия НСМО 3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимина (IVи) составляет -341,00 кДж/моль. Согласно эксперименту, процентное содержание продуктов роданирования хинонмоноимина (IVи) – 1,3-бензоксазол-2-тионов (VIIи, к), образующихся через стадию присоединения роданид-иона атомом азота, является наибольшим (34 и 56%) (см. табл. 2), что подтверждает расчетные данные.

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

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H получены на приборе Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц относительно ТМС в CHCl_3 для соединений (IVа–м) и в $\text{DMSO}-d_6$ для соединений (IIIа–м, IVа–к, VIа–к, VIIб–к, VIIIа–д, IX, X, XIII, XIV). Для ТСХ применяли пластины Silufol UV-254. В качестве растворителя использовали хлороформ, элюент – бензол–гексан, 10:1, проявление УФ светом.

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

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

N-[Арилсульфонилимино(метил)метил]-1,4-бензохинонмоноиминов (IVа–з, к, м) получены окислением соответствующих N-замещённых 4-аминофенолов тетраацетатом

свинца в уксусной кислоте по методике [14]. Полученные хинонмоноимины (IVa–з, к, м) перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты.

Спектры ЯМР ^1H аминокенолов (IIIa–м) и хинониминов (IVa–з, к, м) представлены в таблице 1, выходы, температуры плавления, данные элементного анализа – в таблице 4.

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

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурмистров К.С., Торопин Н.В., Бурмистров С.И., Ничволода В.М. Взаимодействие *N*-(*n*-толил)-1,4-бензохинонмоноимина с роданистоводородной кислотой // Журн. орган. химии. – 1992. – Т.28. – С.1900-1904.
2. Rajappa S., Shenoy S.J. Quinon-imides: regioselectivity of nucleophilic attack on *N*-alkanesulphonyl-*N'*-alkanoyl-1,4-benzoquinone-imines // Tetrahedron. – 1986. – V.42. – N.20. – P.5739-5746.
3. Авдеенко А.П., Пироженко В.В., Коновалова С.А., Романьков Д.А., Паламарчук Г.В., Шишкин О.В. Роданирование *N*-арилсульфонил-, *N*-ароил- и *N*-[(*N*-арилсульфонил)-бензимидазил]-1,4-бензохинонмоноиминов // Журн. орган. химии. – 2009. – Т.45. – С.419-426.
4. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Романьков Д.А. Роданирование *N*-арилсульфонил-*N'*-ароил-1,4-бензохинондииминов // Вопр. хим. и хим. технол. - 2009. – № 1. – С. 9–13.

5. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Михайличенко О.Н., Шеляженко С.В., Пироженко В.В., Ягупольский Л.М. Синтез и роданирование N-алкил(трифторметил)сульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов // Журн. орган. химии. – 2011. – Т.47. – С.513-522.
6. Loos R., Kobayashi S., Mayr H. Ambident reactivity of the thiocyanate anion revisited: can the product ratio be explained by the hard soft acid base principle // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V.125. – P.14126-14132.
7. Авдеенко А.П., Пироженко В.В., Ягупольский Л.М., Марченко И.Л. Синтез, рентгеноструктурный анализ и спектры ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C N-[N-арилсульфониларил(метил)имидаил]-1,4-бензохинониминов – производных N-ароил(ацетил)-1,4-бензохинонмоноиминов // Журн. орган. химии. – 2001. – Т.37. – С.1043-1051.
8. Марченко И.Л. Строение и реакционная способность N-ацил-, N-[N-арилсульфониларил(метил)имидаил]-1,4-бензохинониминов: Дис... канд хим. наук: 02.00.03. – Днепропетровск: УГХТУ, 2002. – 174 с.
9. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Лудченко О.Н., Леденёва О.П., Вакуленко А.В. Гидрогалогенирование N-ацетил(ароил)-1,4-бензохинонмоноиминов // Журн. орган. химии. – 2011. – Т.47. – С.223-237.
10. Fernando C.R., Calder I.C., Ham K.N. Studies on the Mechanism of Toxicity of Acetaminophen. Synthesis and Reactions of N-Acetyl-2,6-dimethyl- and N-Acetyl-3,5-dimethyl-p-benzoquinone Imines. // J. Med. Chem. – 1980. – V.23. – N.11. – P.1153-1158.
11. Романьков Д.А. Взаимодействие N-замещённых 1,4-бензохинониминов с арилсульфинатами натрия и роданидом калия: Дис... канд хим. наук: 02.00.03. – Днепропетровск: УГХТУ, 2009. – 252 с.
12. Granovsky A.A., firefly version 7.1.G, [www](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
13. General atomic and molecular electronic structure system / Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – №11. – P.1347-1363.
14. Авдеенко А.П., Бурмистров К.С., Дубина В.Л., Скрипец В.И. N-[N-Арен(алкан)сульфонилбензимидаил]-производные n-хинониминов // Укр. хим. ж. – 1980. – Т.46, № 10. – С. 1081–1083.
15. Авдеенко А.П. _____: Дис. ...канд. хим. наук: 02.00.03. Днепропетровск: ДХТИ, 1982. – _____с.
16. Синтез N-(4-метилфенил)-1,4-бензохинонмоноимина (XII)

Спектры ЯМР ^1H исходных аминифенолов (IIIa–м) и хинонмоноиминов (IVa–з, к, м)

№ соединения	Химический сдвиг, δ , м.д.		
	протонов аминифенольного (хиноидного) ядра	протонов групп $-\text{C}(\text{Me})=\text{N}^2-$, NH , OH	протонов группы ArSO_2
IIIa (ДМСО)	Е-изомер (94%): 7,21 д (1H, H^3 , J 2,1 Гц), 7,12–7,15 д.д (1H, H^5 , J 9,0 Гц, 2,1 Гц), 6,72 д (1H, H^6 , J 9,0 Гц), 2,05 с (3H, Me^2)	2,43 с (3H, Me), 10,28 с (1H, OH), 9,38 с (1H, NH)	7,61–7,83 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 9,0 Гц)
	Z-изомер (6%): 6,92 д (1H, H^3 , J 2,1 Гц), 6,84–6,87 д.д (1H, H^5 , J 8,4 Гц, 2,1 Гц), 6,77 д (1H, H^6 , J 8,4 Гц), 2,10 с (3H, Me^2)	2,17 с (3H, Me), 10,39 с (1H, OH), 9,59 с (1H, NH)	7,62–7,86 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 9,0 Гц)
IIIб (ДМСО)	Е-изомер (86%): 6,77 д (1H, H^5 , J 8,4 Гц), 6,66 д (1H, H^6 , J 8,4 Гц), 2,04 с (3H, Me^3), 1,94 с (3H, Me^2)	2,40 с (3H, Me), 10,12 с (1H, OH), 9,40 с (1H, NH)	7,56–7,70 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 9,0 Гц)
	Z-изомер (14%): 6,70 д (1H, H^5 , J 9,0 Гц), 6,82 д (1H, H^6 , J 9,0 Гц), 1,98 с (3H, Me^3), 1,93 с (3H, Me^2)	2,06 с (3H, Me), 10,16 с (1H, OH), 9,59 с (1H, NH)	7,63–7,89 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 9,0 Гц)
IIIв (ДМСО)	Е-изомер (89%): 6,82 с (1H, H^3), 6,60 с (1H, H^6), 2,04 с (3H, Me^5), 1,98 с (3H, Me^2)	2,37 с (3H, Me), 9,80 с (1H, OH), 9,29 с (1H, NH)	7,30–7,57 д.д (4H, 4- MeC_6H_4 , J 8,1 Гц), 2,35 с (3H, 4- MeC_6H_4)
	Z-изомер (11%): 6,85 с (1H, H^3), 6,66 с (1H, H^6), 1,99 с (3H, Me^5), 1,97 с (3H, Me^2)	2,05 с (3H, Me), 9,95 с (1H, OH), 9,47 с (1H, NH)	7,37–7,74 д.д (4H, 4- MeC_6H_4 , J 8,1 Гц), 2,35 с (3H, 4- MeC_6H_4)
IIIг (ДМСО)	Е-изомер (88%): 6,81 с (1H, H^3), 6,60 с (1H, H^6), 2,03 с (3H, Me^5), 1,98 с (3H, Me^2)	2,39 с (3H, Me), 9,95 с (1H, OH), 9,32 с (1H, NH)	7,57–7,69 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 9,0 Гц)
	Z-изомер (12%): 6,86 с (1H, H^3), 6,67 с (1H, H^6), 2,00 с (3H, Me^5), 1,93 с (3H, Me^2)	2,05 с (3H, Me), 10,08 с (1H, OH), 9,49 с (1H, NH)	7,64–7,86 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 9,0 Гц)
IIIд (ДМСО)	Е-изомер (90%): 6,85 с (1H, H^5), 6,60 с (1H, H^2), 3,04–3,14 м (1H, i -Pr), 2,00 с (3H, Me^3), 1,05 д (6H, i -Pr, J 6,9 Гц)	2,41 с (3H, Me), 9,81 с (1H, OH), 9,31 с (1H, NH)	7,28–7,58 д.д (4H, 4- MeC_6H_4 , J 7,8 Гц), 2,34 с (3H, 4- MeC_6H_4)
	Z-изомер (10%): 6,86 с (1H, H^5), 6,67 с (1H, H^2), 3,04–3,14 м (1H, i -Pr), 1,98 с (3H, Me^3), 1,11 д (6H, i -P, J 6,9 Гц)	1,99 с (3H, Me), 9,94 с (1H, OH), 9,51 с (1H, NH)	7,36–7,75 д.д (4H, 4- MeC_6H_4 , J 7,8 Гц), 2,38 с (3H, 4- MeC_6H_4)
IIIе (ДМСО)	Е-изомер (90%): 6,84 с (1H, H^5), 6,60 с (1H, H^2), 3,03–3,13 м (1H, i -Pr), 2,00 с (3H, Me^3), 1,03 д (6H, i -Pr, J 6,9 Гц)	2,44 с (3H, Me), 9,92 с (1H, OH), 9,31 с (1H, NH)	7,56–7,71 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 8,4 Гц)
	Z-изомер (10%): 6,85 с (1H, H^5), 6,68 с (1H, H^2), 3,03–3,13 м (1H, i -Pr), 1,99 с (3H, Me^3), 1,12 д (6H, i -Pr, J 6,9 Гц)	2,00 с (3H, Me), 10,05 с (1H, OH), 9,50 с (1H, NH)	7,65–7,87 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 8,4 Гц)
IIIж (ДМСО)	Е-изомер (88%): 6,75 с (1H, H^3), 6,68 с (1H, H^6), 2,76–2,85 м (1H, i -Pr), 2,04 с (3H, Me^2), 1,03 д (6H, i -Pr, J 6,6 Гц)	2,36 с (3H, Me), 9,83 с (1H, OH), 9,30 с (1H, NH)	7,28–7,54 д.д (4H, 4- MeC_6H_4 , J 8,4 Гц), 2,34 с (3H, 4- MeC_6H_4)
	Z-изомер (12%): 6,83 с (1H, H^3), 6,73 с (1H, H^6), 2,72–2,81 м (1H, i -Pr), 2,05 с (3H, Me^2), 1,05 д (6H, i -P, J 6,6 Гц)	1,96 с (3H, Me), 9,99 с (1H, OH), 9,48 с (1H, NH)	7,36–7,74 д.д (4H, 4- MeC_6H_4 , J 7,8 Гц), 2,38 с (3H, 4- MeC_6H_4)

№ соединения	Химический сдвиг, δ , м.д.		
	протонов аминифенольного (хиноидного) ядра	протонов групп –C(Me)=N ² –, NH, OH	протонов группы ArSO ₂
III ₃ (ДМСО)	Е-изомер (86%): 6,75 с (1H, H ³), 6,67 с (1H, H ⁶), 2,73–2,82 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,04 с (3H, Me ²), 1,01 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,39 с (3H, Me), 9,96 с (1H, OH), 9,33 с (1H, NH)	7,57–7,67 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц)
	Z-изомер (14%): 6,85 с (1H, H ³), 6,73 с (1H, H ⁶), 2,70–2,80 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,05 с (3H, Me ²), 1,05 д (6H, <i>i</i> -P, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,00 с (3H, Me), 10,14 с (1H, OH), 9,50 с (1H, NH)	7,64–7,87 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц)
III _и (ДМСО)	Е-изомер (89%): 6,47 с (2H, H ^{2,6}), 1,98 с (6H, Me ^{3,5})	2,37 с (3H, Me), 9,67 с (1H, OH), 9,30 с (1H, NH)	7,28–7,54 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,4 Гц), 2,34 с (3H, 4-MeC ₆ H ₄)
	Z-изомер (11%): 6,53 с (2H, H ^{2,6}), 1,91 с (6H, Me ^{3,5})	1,97 с (3H, Me), 10,08 с (1H, OH), 9,48 с (1H, NH)	7,38–7,76 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , <i>J</i> 7,8 Гц), 2,34 с (3H, 4-MeC ₆ H ₄)
III _к (ДМСО)	Е-изомер (89%): 6,47 с (2H, H ^{2,6}), 1,97 с (6H, Me ^{3,5})	2,40 с (3H, Me), 9,79 с (1H, OH), 9,29 с (1H, NH)	7,56–7,65 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц)
	Z-изомер (11%): 6,53 с (2H, H ^{2,6}), 1,91 с (6H, Me ^{3,5})	1,87 с (3H, Me), 10,06 с (1H, OH), 9,47 с (1H, NH)	7,65–7,89 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц)
III _л (ДМСО)	Е-изомер (95%): 7,10 с (2H, H ^{3,5}), 2,10 с (6H, Me ^{2,6})	2,41 с (3H, Me), 10,25 с (1H, OH), 8,27 с (1H, NH)	7,38–7,69 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,4 Гц), 2,37 с (3H, 4-MeC ₆ H ₄)
	Z-изомер (5%): 6,77 с (2H, H ^{3,5}), 2,14 с (6H, Me ^{2,6})	2,41 с (3H, Me), 10,27 с (1H, OH), 8,48 с (1H, NH)	7,38–7,78 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , <i>J</i> 7,8 Гц), 2,37 с (3H, 4-MeC ₆ H ₄)
III _м (ДМСО)	Е-изомер (94%): 7,09 с (2H, H ^{3,5}), 2,09 с (6H, Me ^{2,6})	2,44 с (3H, Me), 10,45 с (1H, OH), 8,26 с (1H, NH)	7,62–7,82 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц)
	Z-изомер (6%): 6,78 с (2H, H ^{3,5}), 2,13 с (6H, Me ^{2,6})	2,44 с (3H, Me), 10,27 с (1H, OH), 8,46 с (1H, NH)	7,62–7,84 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц)
IV _а (CDCl ₃)	Е-изомер (75%): 6,91–6,94 д.д (1H, H ⁵ , <i>J</i> 10,2 Гц, 2,7 Гц), 6,73 к (1H, H ³), 6,69 д (1H, H ⁶ , <i>J</i> 10,2 Гц), 2,10 уш.с (3H, Me ²)	2,29 с (3H, Me)	7,48–7,86 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,4 Гц)
	Z-изомер (25%): 6,97–7,01 д.д (1H, H ⁵ , <i>J</i> 10,2 Гц, 2,7 Гц), 6,81 к (1H, H ³), 6,65 д (1H, H ⁶ , <i>J</i> 10,2 Гц), 2,07 уш.с (3H, Me ²)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,48–7,93 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,4 Гц)
IV _б (CDCl ₃)	Е-изомер (76%): 6,61 д (1H, H ⁵ , <i>J</i> 9,6 Гц), 6,73 д (1H, H ⁶ , <i>J</i> 9,6 Гц), 2,12 уш.с (3H, Me ³), 2,08 уш.с (3H, Me ²)	2,30 с (3H, Me)	7,48–7,86 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 9,0 Гц)
	Z-изомер (24%): 6,60 д (1H, H ⁵ , <i>J</i> 9,6 Гц), 6,92 д (1H, H ⁶ , <i>J</i> 9,6 Гц), 2,12 уш.с (3H, Me ³), 2,09 уш.с (3H, Me ²)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,48–7,93 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 9,0 Гц)
IV _в (CDCl ₃)	Е-изомер (79%): 6,53 к (1H, H ³ , <i>J</i> 0,9 Гц), 6,46 к (1H, H ⁶ , <i>J</i> 0,9 Гц), 2,11 д (3H, Me ⁵ , <i>J</i> 1,5 Гц), 2,01 д (3H, Me ² , <i>J</i> 1,2 Гц)	2,29 с (3H, Me)	7,28–7,77 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,4 Гц), 2,42 с (3H, 4-MeC ₆ H ₄)

№ соединения	Химический сдвиг, δ , м.д.		
	протонов аминифенольного (хиноидного) ядра	протонов групп –C(Me)=N ² –, NH, OH	протонов группы ArSO ₂
	Z-изомер (21%): 6,69 к (1H, H ³ , <i>J</i> 0,9 Гц), 6,51 к (1H, H ⁶ , <i>J</i> 0,9 Гц), 2,10 д (3H, Me ⁵ , <i>J</i> 1,5 Гц), 2,01 д (3H, Me ² , <i>J</i> 1,2 Гц)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,33–7,87 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , <i>J</i> 7,8 Гц), 2,44 с (3H, 4-MeC ₆ H ₄)
IV _Г (CDCl ₃)	Е-изомер (78%): 6,56 к (1H, H ³ , <i>J</i> 0,9 Гц), 6,51 к (1H, H ⁶ , <i>J</i> 0,9 Гц), 2,12 д (3H, Me ⁵ , <i>J</i> 1,5 Гц), 2,05 д (3H, Me ² , <i>J</i> 1,2 Гц)	2,31 с (3H, Me)	7,49–7,85 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,7 Гц)
	Z-изомер (22%): 6,69 к (1H, H ³ , <i>J</i> 0,9 Гц), 6,54 к (1H, H ⁶ , <i>J</i> 0,9 Гц), 2,11 д (3H, Me ⁵ , <i>J</i> 1,5 Гц), 2,05 д (3H, Me ² , <i>J</i> 1,2 Гц)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,49–7,93 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,7 Гц)
IV _Д (CDCl ₃)	Е-изомер (73%): 6,51 уш.с (1H, H ⁵), 6,38 уш.с (1H, H ²), 2,98–3,08 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,10 уш.с (3H, Me ³), 1,12 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,28 с (3H, Me)	7,28–7,77 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц), 2,41 с (3H, 4-MeC ₆ H ₄)
	Z-изомер (27%): 6,59 уш.с (1H, H ⁵), 6,49 уш.с (1H, H ²), 2,96–3,07 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,10 уш.с (3H, Me ³), 1,05 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,71 уш.с (3H, Me)	7,33–7,86 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , <i>J</i> 7,8 Гц), 2,42 с (3H, 4-MeC ₆ H ₄)
IV _Е (CDCl ₃)	Е-изомер (79%): 6,53 уш.с (1H, H ⁵), 6,40 уш.с (1H, H ²), 3,00–3,10 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,11 уш.с (3H, Me ³), 1,13 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,30 с (3H, Me)	7,48–7,84 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц)
	Z-изомер (21%): 6,59 уш.с (1H, H ⁵), 6,50 уш.с (1H, H ²), 2,98–3,08 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,12 уш.с (3H, Me ³), 1,05 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,73 уш.с (3H, Me)	7,49–7,89 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,7 Гц)
IV _Ж (CDCl ₃)	Е-изомер (75%): 6,51 уш.с (1H, H ³), 6,46 уш.с (1H, H ⁶), 3,03–3,12 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,01 уш.с (3H, Me ⁵), 1,21 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,29 с (3H, Me)	7,28–7,78 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц), 2,42 с (3H, 4-MeC ₆ H ₄)
	Z-изомер (25%): 6,69 уш.с (1H, H ³), 6,48 уш.с (1H, H ⁶), 2,84–2,93 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,01 уш.с (3H, Me ⁵), 1,13 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,6 Гц)	2,70 уш.с (3H, Me)	7,35–7,88 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,4 Гц), 2,43 с (3H, 4-MeC ₆ H ₄)
IV _З (CDCl ₃)	Е-изомер (76%): 6,52 уш.с (1H, H ³), 6,48 уш.с (1H, H ⁶), 3,05–3,14 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,05 уш.с (3H, Me ⁵), 1,22 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,3 Гц)	2,30 с (3H, Me)	7,48–7,86 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц)
	Z-изомер (24%): 6,68 уш.с (1H, H ³), 6,49 уш.с (1H, H ⁶), 3,05–3,14 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,05 уш.с (3H, Me ⁵), 1,16 д (6H, <i>i</i> -Pr, <i>J</i> 6,3 Гц)	2,72 уш.с (3H, Me)	7,49–7,89 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,7 Гц)
IV _К (CDCl ₃)	6,48 с (2H, H ^{2,6}), 2,14 с (6H, Me ^{3,5})	2,38 уш.с (3H, Me)	7,48–7,85 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,4 Гц)
IV _М (CDCl ₃)	Е-изомер (75%): 6,69 уш.с (2H, H ^{3,5}), 2,09 уш.с (6H, Me ^{2,6})	2,28 с (3H, Me)	7,48–7,85 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц)
	Z-изомер (25%): 6,76 уш.с (2H, H ^{3,5}), 2,06 уш.с (6H, Me ^{2,6})	2,70 уш.с (3H, Me)	7,49–7,91 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , <i>J</i> 8,1 Гц)

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

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

Спектры ЯМР ^1H соединений (VIa–к, VIIб–к, VIIIа–д, IX, X, XIII, XIV)

Номер соединения	Химические сдвиги, δ , м.д.		
	протонов гетероциклического или аминифенольного фрагментов	протонов групп $-\text{C}(\text{Me})=\text{N}^2-$, NH, OH	протонов группы ArSO_2 или MeCO
VIa (ДМСО- d_6)	7,71 д (1H, H^4 , J 1,8 Гц), 7,33 д (1H, H^6 , J 1,8 Гц), 2,29 с (3H, 7-Me)	2,45 с (3H, Me), 10,37 уш.с (1H, NH)	7,64–7,86 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 8,7 Гц)
VIб (ДМСО- d_6)	7,45 уш.с (1H, H^4), 2,27 уш.с (3H, 7- CH_3), 2,05 с (3H, 6-Me)	2,45 уш.с (3H, Me), 10,37 уш.с (1H, NH)	7,58–7,70 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 8,1 Гц)
VIв (ДМСО- d_6)	7,11 уш.с (1H, H^6), 2,29 с (3H, 7-Me), 2,08 с (3H, 4-Me)	2,43 уш.с (3H, Me), 10,21 уш.с (1H, NH)	7,32–7,61 д.д (4H, 4- MeC_6H_4 , J 7,8 Гц), 2,35 с (3H, 4- MeC_6H_4)
VIг (ДМСО- d_6)	7,11 уш.с (1H, H^6), 2,29 с (3H, 7-Me), 2,08 с (3H, 4-Me)	2,46 с (3H, Me), 10,34 уш.с (1H, NH)	7,59–7,71 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 8,1 Гц)
VIд (ДМСО- d_6)	7,15 с (1H, H^6), 3,07–3,16 м (1H, i -Pr), 2,10 с (3H, 4-Me), 1,15 д (6H, i -Pr, J 6,6 Гц)	2,48 с (3H, Me), 10,17 уш.с (1H, NH)	7,31–7,60 д.д (4H, 4- MeC_6H_4 , J 7,2 Гц), 2,35 с (3H, Me в 4- MeC_6H_4)
VIе (ДМСО- d_6)	7,14 с (1H, H^6), 3,06–3,15 м (1H, i -Pr), 2,10 с (3H, 4-Me), 1,13 д (6H, i -Pr, J 6,9 Гц)	2,47 с (3H, Me), 10,29 уш.с (1H, NH)	7,58–7,73 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 8,4 Гц)
VIж (ДМСО- d_6)	7,06 уш.с (1H, H^6), 3,04–3,13 м (1H, i -Pr), 2,30 с (3H, 7-Me), 1,14 д (6H, i -Pr, J 7,2 Гц)	2,42 с (3H, Me), 10,21 уш.с (1H, NH)	7,31–7,56 д.д (4H, 4- MeC_6H_4 , J 7,8 Гц), 2,34 с (3H, MeC_6H_4)
VIз (ДМСО- d_6)	7,06 с (1H, H^6), 3,03–3,12 м (1H, i -Pr), 2,30 с (3H, 7-Me), 1,11 д (6H, i -Pr, J 6,9 Гц)	2,45 с (3H, Me), 10,34 уш.с (1H, NH)	7,58–7,67 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 7,8 Гц)
VIи (ДМСО- d_6)	7,32 с (1H, H^7), 2,14 с (3H, 4-Me), 2,10 с (3H, 6-Me)	2,44 с (3H, Me), 10,04 уш.с (1H, NH)	7,30–7,55 д.д (4H, 4- MeC_6H_4 , J 8,1 Гц), 2,34 с (3H, MeC_6H_4)
VIк (ДМСО- d_6)	7,33 с (1H, H^7), 2,14 с (3H, 4-Me), 2,09 с (3H, 6-Me)	2,48 с (3H, Me), 10,15 уш.с (1H, NH)	7,59–7,68 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 7,8 Гц)
VIIб (ДМСО- d_6)	7,19 уш.с (1H, H^4), 2,22 уш.с (3H, 7- CH_3), 1,99 с (3H, 6-Me)	2,42 уш.с (3H, Me), 9,61 уш.с (1H, NH), 10,09 уш.с (1H, NH)	7,58–7,70 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 8,1 Гц)
VIIв (ДМСО- d_6)	6,95 уш.с (1H, H^6), 2,23 с (3H, 7-Me), 1,98 с (3H, 4-Me)	2,40 уш.с (3H, Me), 9,72 уш.с (1H, NH), 10,10 уш.с (1H, NH)	7,34–7,76 д.д (4H, 4- MeC_6H_4 , J 7,8 Гц), 2,35 с (3H, 4- MeC_6H_4)
VIIг (ДМСО- d_6)	6,93 уш.с (1H, H^6), 2,23 с (3H, 7-Me), 1,98 с (3H, 4-Me)	2,42 с (3H, Me), 9,75 уш.с (1H, NH), 10,23 уш.с (1H, NH)	7,62–7,89 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 8,1 Гц)
VIIд (ДМСО- d_6)	6,98 с (1H, H^6), 3,05–3,14 м (1H, i -Pr), 2,00 с (3H, 4-Me), 1,13 д (6H, i -Pr, J 6,9 Гц)	2,45 с (3H, Me), 9,71 уш.с (1H, NH), 10,08 уш.с (1H, NH)	7,39–7,75 д.д (4H, 4- MeC_6H_4 , J 7,2 Гц), 2,35 с (3H, Me в 4- MeC_6H_4)
VIIе (ДМСО- d_6)	6,97 с (1H, H^6), 3,04–3,13 м (1H, i -Pr), 2,00 с (3H, 4-Me), 1,10 д (6H, i -Pr, J 6,9 Гц)	2,44 с (3H, Me), 9,73 уш.с (1H, NH), 10,20 уш.с (1H, NH)	7,62–7,88 д.д (4H, 4- ClC_6H_4 , J 8,4 Гц)
VIIж (ДМСО- d_6)	6,89 уш.с (1H, H^6), 3,02–3,11 м (1H, i -Pr), 2,23 с (3H, 7-Me), 1,12 д (6H, i -Pr, J 6,9 Гц)	2,40 с (3H, Me), 9,65 уш.с (1H, NH), 10,09 уш.с (1H, NH)	7,39–7,75 д.д (4H, 4- MeC_6H_4 , J 7,8 Гц),

Номер соединения	Химические сдвиги, δ , м.д.		
	протонов гетероциклического или аминифенольного фрагментов	протонов групп $-C(Me)=N^2-$, NH, OH	протонов группы $ArSO_2$ или $MeCO$
	J 7,2 Гц)	уш.с (1H, NH)	2,34 с (3H, <u>MeC₆H₄</u>)
VIIз (ДМСО- d_6)	6,87 уш.с (1H, H ⁶), 3,03–3,12 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,24 с (3H, 7-Me), 1,10 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 7,2 Гц)	2,42 с (3H, Me), 9,69 уш.с (1H, NH), 10,11 уш.с (1H, NH)	7,60–7,88 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , J 7,8 Гц)
VIIи (ДМСО- d_6)	7,07с (1H, H ⁷), 2,08 с (3H, 4-Me), 2,00 с (3H, 6-Me)	2,42 с (3H, Me), 9,72 уш.с (1H, NH), 9,94 уш.с (1H, NH)	7,38–7,78 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , J 8,1 Гц), 2,34 с (3H, <u>MeC₆H₄</u>)
VIIк (ДМСО- d_6)	7,08 с (1H, H ⁷), 2,08 с (3H, 4-Me), 2,00 с (3H, 6-Me)	2,45 с (3H, Me), 9,75 уш.с (1H, NH), 10,03 уш.с (1H, NH)	7,60–7,88 д.д (4H, 4-ClC ₆ H ₄ , J 7,8 Гц)
VIIа (ДМСО- d_6)	7,69 уш.с (1H, H ⁴), 7,27 уш.с (1H, H ⁶), 2,37 с (3H, 7-Me)	10,06 уш.с (1H, NH)	2,04 с (3H, Me)
VIIб (ДМСО- d_6)	7,21 с (1H, H ⁶), 2,30 с (3H, 7-Me), 2,14 с (3H, 4-Me)	9,54 уш.с (1H, NH)	2,05 с (3H, Me)
VIIв (ДМСО- d_6)	7,23 с (1H, H ⁶), 3,10–3,19 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,14 с (3H, 4-Me), 1,23 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 6,6 Гц)	9,58 уш.с (1H, NH)	2,05 с (3H, Me)
VIIг (ДМСО- d_6)	7,08 с (1H, H ⁶), 3,22–3,32 м (1H, <i>i</i> -Pr), 2,29 с (3H, 7-Me), 1,18 д (6H, <i>i</i> -Pr, J 7,2 Гц)	9,55 уш.с (1H, NH)	2,04 с (3H, Me)
VIIд (ДМСО- d_6)	7,28 с (1H, H ⁷), 2,19 с (3H, 6-Me), 2,14 с (3H, 4-Me)	9,39 уш.с (1H, NH)	2,06 с (3H, Me)
IX (ДМСО- d_6)	7,60 уш.с (1H, H ⁴), 7,08 уш.с (1H, H ⁶), 2,35 с (3H, 7-Me)	13,70 уш.с (1H, NH), 9,99 уш.с (1H, NH)	2,04 с (3H, Me)
X (ДМСО- d_6)	7,68 уш.с (1H, H ⁴), 7,42 уш.с (1H, H ⁶), 2,20 с (3H, 7-Me)	9,82 уш.с (1H, OH), 9,09 уш.с (1H, NH)	1,99 с (3H, Me)
XIII (ДМСО- d_6)	7,89 д (1H, H ⁴ , J 1,5 Гц), 7,77 д (1H, H ⁷ , J 9,0 Гц), 7,48–7,51 д.д (1H, H ⁶ , J 9,0, 1,5 Гц),	10,20 уш.с (1H, NH)	8,89 д (1H, H ^{3'} , J 2,4 Гц), 8,21–8,24 д.д (1H, H ^{5'} , J 8,7 Гц), 7,06 д (1H, H ^{6'} , J 8,7 Гц),
XIV (ДМСО- d_6)	7,33 д (1H, H ⁷ , J 9,0 Гц), 6,83–6,85 д.д (1H, H ⁶ , J 9,0, 1,8 Гц), 6,80 д (1H, H ⁴ , J 1,8 Гц)	13,58 уш.с (1H, NH), 8,16 уш.с (1H, NH)	6,98–7,08 д.д (4H, 4-MeC ₆ H ₄ , J 8,7 Гц), 2,24 с (3H, <u>MeC₆H₄</u>)

**Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа исходных соединений
(IIIa–з, к, м, IVa–з, к, м) и продуктов реакции (VIa, в, г, ж, з, VIIIб–д, IX, XIII)**

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

VIII _Г	187-188	65	5,30; 5,49	11,88; 12,07	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃ S	5,28	12,09
VIII _Д	218-220	67	5,99; 6,21	13,44; 13,72	C ₁₁ H ₁₁ NO ₃ S	5,90	13,51
IX	315	30	12,60; 12,83	14,39; 14,65	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	12,60	14,43
XIII	193-195	70	12,49; 12,76	9,78; 9,47	C ₁₃ H ₇ N ₃ O ₆ S	12,61	9,62