

ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

БЕЛИЧКО Наталія Володимирівна

ГАЛОГЕНУВАННЯ α -АРІДСУЛЬФОНІЛ- β -КІНОНОНО-
І -ДІМІНІВ І ЇХ ВІДНОВЛЕНИХ ФОРМ

Спеціальність 02.00.03 – органічна хімія

Автореферат дисертації
на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ

1996

Дисертація є рукопис

Робота виконана в Краматорському індустріальному інституті.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент

Авдеєнко Анатолій Петрович

Офіційні опоненти:

1. Доктор хімічних наук, професор Марков Віктор Іванович

2. Кандидат хімічних наук, доцент Чмиленко Тетяна Степанівна

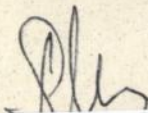
Провідна організація: Донецький інститут фізико-органічної хімії
та вуглекімії АН України, м.Донецьк.

Захист відбудеться "16" лютого 1994 року о 13³⁰ годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради К 053.24.01 Дніпропет-
ровського державного університету за адресою: 320625, м.Дніпро-
петровськ-10, МСП, пр.Гагаїна, 72, Дніпропетровський державний
університет, хімічний факультет, корп.16, ауд.204.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці
Дніпропетровського державного університету.

Автореферат розісланий "30" грудня 1993 року.

Вчений секретар
спеціалізованої
вченої ради



Мала Р. В.

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00802879 (Y)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Хіноніміни є важливим класом органічних сполук, дослідження і пошук шляхів практичного використання яких активно розвивається. Окрім традиційних напрямків використання в синтезі барвників, в кольоровій фотографії, як вибірних аналітичних реагентів, ефективних антиокислювальних стабілізаторів органічних матеріалів, інгібіторів корозії, модифікуючих, вулканізуючих агентів каучуків та гум, лікарських препаратів, засобів захисту рослин, в останній час формується перспективний напрямок використання хінонімінів в молекулярній електроніці, а також як сильних дегідруючих агентів та робочих речовин в хімічних джерелах струму.

Серед хінонімінів N-арілсульфонілзаміщені хіноніміни давно привертають увагу дослідників тому, що при достатній стійкості вони мають високу реакційну спроможність. Але деякі аспекти реакційної спроможності N-арілсульфоніл-п-хінонімінів практично не вивчені. Це в першу чергу стосується такої важливої в препаративному і теоретичному плані реакції, як галогенування. Більш того, в силу своїх надзвичайних електронно-акцепторних властивостей, потенціальної біологічної активності галогенпохідні хіноніміни мають самостійний інтерес, можуть бути використовані як синтони для одержання різних класів органічних сполук.

Вивчення реакції галогенування N-арілсульфоніл-п-хінонімінів та їх відновлених форм покладено в основу цього дослідження.

Мета роботи. Синтез галогенпохідних N-арілсульфоніл-п-хінонімоноі-дімінів;

- вивчення закономірностей перебігу реакції галогенування (хлорування і бромовання);
- вивчення реакції гідрохлорування та гідробромовання;
- дослідження структурних особливостей синтезованих галогенпохідних сполук;
- пошук шляхів практичного використання отриманих сполук;

Наукова новизна. Вивчена реакція гідробромовання N-арілсульфоніл-1,4-бензо(нафто)хінонімоноімінів. Вперше показана можливість введення атому хлору в молекулу N-арілсульфоніл-2,6-діхлор-1,4-бензохінонімінів методом гідрохлорування в ДМФА. Вперше досліджено заміщення атому брома на атом хлору в реакції гідрохлорування бромзаміщених хінонімінів. На підставі отриманих експериментальних даних запропонована схема взаємодії N-арілсульфоніл-п-бензо(нафто)хінонімоноі-дімінів і їх відновлених форм з галогенами (хлором, бромом). Знайдені закономірності перебігу реакції галогенування. Досліджена конфі-

гураційна стійкість галогенпохідних N-арілсульфоніл-п-хінонімінів, встановлені за зномірності реалізації конкретних конфігурацій молекул в залежності від місцезнаходження атомів галогену в молекулі. Вперше проведені ЯКР ^{35}Cl дослідження хлорпохідних N-арілсульфоніл-п-хінонімінів та їх відновлених форм, в результаті яких встановлена конфігураційна та конформаційна однорідність досліджених речовин в кристалевому стані.

Практична цінність. Розроблено методи синтезу галогенпохідних N-арілсульфоніл-п-бензо(нафто)хінонмоно- і -діімінів різного ступеню галогенування, в тому числі невідомих раніше полігалогідних циклогексенових структур. Серед синтезованих сполук виявлені продукти, які мають певну пестицидну активність.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на Всесоюзній конференції з хімії хінонів і хіноїдних сполук (м.Новосибірськ, 1991р.), на XVI Українській конференції з органічної хімії (м.Тернопіль, 1992 р.).

Публікації. З теми дисертації опубліковано 9 наукових праць, в тому числі: 1 авторське свідоцтво на винахід, 5 статей, 1 депонований рукопис та тези до двох доповідей на конференціях.

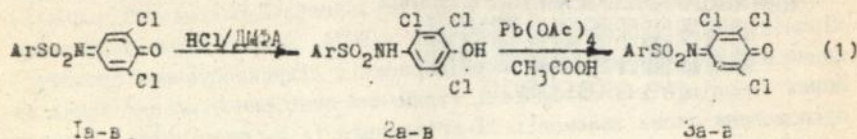
Обсяг роботи. Дисертація викладена на 153 сторінках друкованого машинописного тексту, складається із вступу, восьми розділів, експериментальної частини, висновків, списку літератури з 130 найменувань та додатку, містить 50 таблиць і 27 малюнків.

З М І С Т Р О Б О Т И

I. Гідрогалогенування N-арілсульфоніл-п-хінонмоноімінів

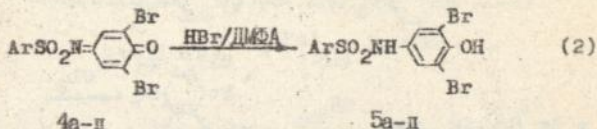
Відомо, що в реакції 1,4-приєднання хлористого водню до N-арілсульфоніл-1,4-бензохінонмоноімінів (БХ1) хлор вступає виключно в орто-положення відносно кисня, що приводить до утворення 2,6-діхлорзаміщених хінонімінів (Іа-в) при послідовному приєднанні HCl и окисленні відповідних продуктів.

Використання газоподібного HCl у середовищу діметилформаміда дозволяє продовжити схему перетворень і приєднати третю молекулу HCl до N-арілсульфоніл-2,6-діхлор-1,4-бензохінонмоноімінів (схема I):

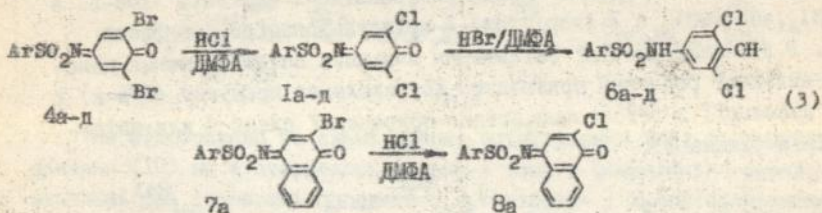


Зараз і далі Ar = 4-CH₃C₆H₄ (а), 4-ClC₆H₄ (б), C₆H₅ (в),
4-NO₂C₆H₄ (г), 4-CH₃OC₆H₄ (д).

Внаслідку гідробромування БХІ отримані тільки дізаміщені продукти (4а-д). Насичення розчину речовин (4а-д) в ДМФА газоподібним бромоводнем приводить до продуктів відновлення (5а-д) (схема 2):



Взаємодія газоподібного HCl в ДМФА с бромпохідними хінонімінами (4а-д, 7а) спричиняє до заміщення брома на хлор, з подальшим відновленням бензохінонімінів (1а-д) (схема 3):

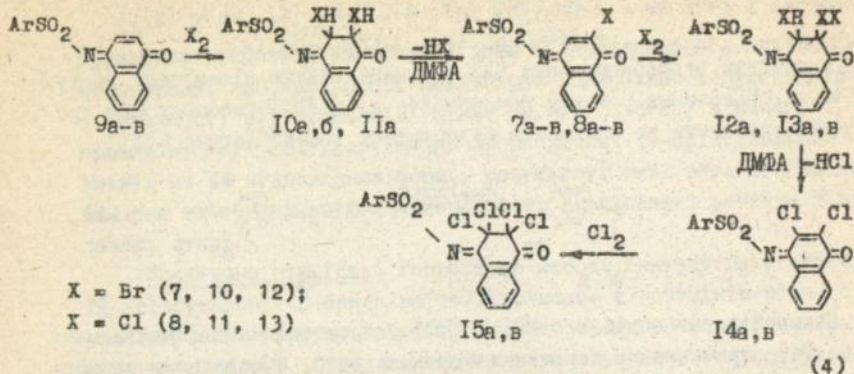


2. Галогенування N-арілсульфоніл-п-бензо(нафто)хінонмоноі діімінів та їх відновлених форм

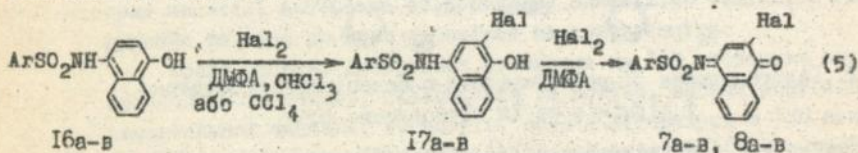
Взаємодія N-арілсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів (НХІ) (1а-в) з галогенами проходить шляхом приєднання Hal₂ до подвійного хіноїдного зв'язку. Якщо реакцію здійснювати в середовищі діметилформаміду, то слідом за приєднанням Hal₂ відбувається елімінування молекули HHal з аддукту і продуктом реакції є 2-галогензаміщений НХІ (7а-в, 8а-в).

Так як N-арілсульфонілзаміщені НХІ за даними спектрів ЯМР ¹H в розчині мають одну конфігурацію, в якій група ArSO₂ екранує третє положення хіноїдного фрагменту, то подальший перебіг галогенування залежить від розміру атому атакуючого галогена.

Коли галогенуючим агентом є хлор, то реакція продовжується далі по шляху приєднання Cl₂ - відщеплення HCl до утворення кінцевого продукту - 4-арілсульфонілміно-2,2,3,3-тетрахлор-1,2,3,4-тетрагідронафталін-1-онів (12а,в). Взаємодія з більш об'ємним атомом бром закінчується утворенням продукту (12а), в якому два ар³-гібризовані атоми вуглецю, пов'язані з бромом, виходять з площини кільця, тим самим зменшуючи стеричну напругу, обумовлену арілсульфонільною групою (схема 4):

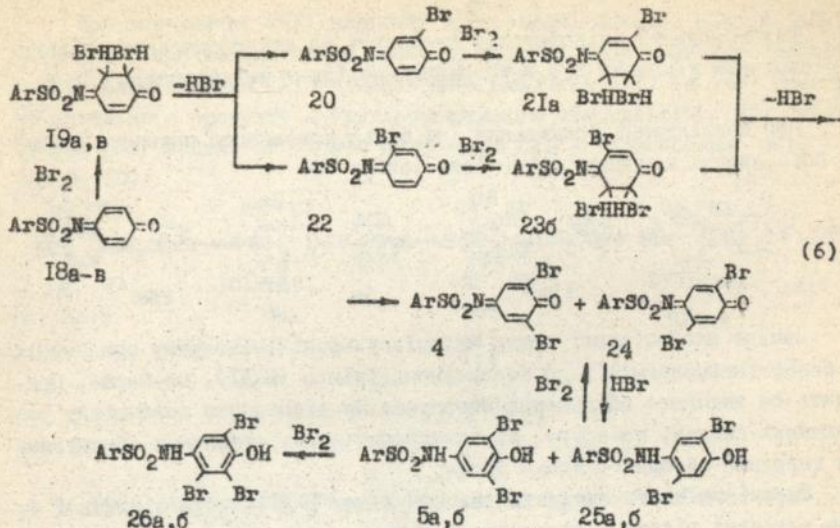


Продуктом галогенування 4-арилсульфонамідо-1-нафтолів (І6а-в) в ДМФА, CCl_4 , або SnCl_3 є 2-хлор(бром)-4-арилсульфонамідо-1-нафтоли (І7а-в). В діметилформаміді збільшення мольного співвідношення галогена до вихідної речовини призводить до окислення продукту (І7а-в) і дальшої взаємодії з галогенами, згідно приведенної схеми 4 для нафтохінонімінів (схема 5):



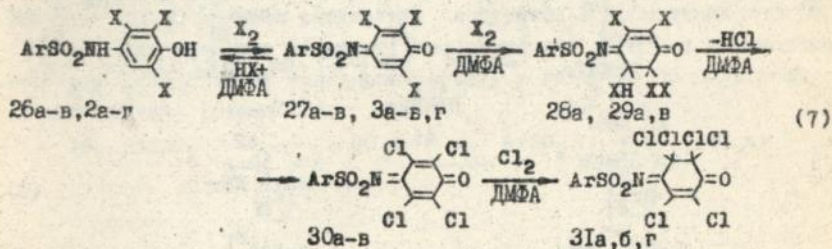
Якщо прийняти до уваги присутність двох активованих угруповань OH и HNSO_2Ar в ароматичному ядрі амідонафтолів (І6а-в) можна припустити, що утворення продукту (І7) здійснюється по звичайному для ароматичних сполук механізму $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$.

II-Арилсульфоніл-І,4-бензохінонімоноіміни (ВХІ) (І8а-в) в порівнянні з НХІ (9а-в) мають два доступних для атаки галогеном хіноїдних зв'язку. Здійснена серія експериментів галогенування з варіюванням мольного співвідношення вихідна речовина : Hal_2 , розчинників, температури й концентрації показала, що ВХІ (І8а-в) також реагують з галогенами по шляху приєднання Hal_2 - відщеплення HHal . Але більш високі окислювально-відновні потенціали ВХІ [порівняти $E = 0.632 \text{ В}$ для (8в), $E = 0.773 \text{ В}$ для (Ів)] призводять до того, що разом з процесами галогенування виникають конкуруючі відносні процеси проміжних галогензаміщених ВХІ. Так як з бромом ВХІ реагують повільніше, ніж з хлором, то реакція бромовання більш показова в плані демонстрації виявлених закономірностей (схема 6):



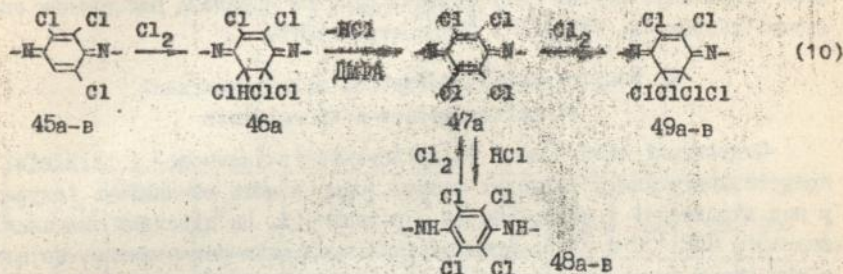
Як відображено на схемі, процес елімінування NH_2 з продукту приєднання (19) не є стереоспецифічним і тому з реакційного середовища виділені два ізомерних продукти - 2,6-дібром- і 2,5-дібромзаміщені амідофеноли (26а,б, 25а,б), котрі, в свою чергу, можуть взаємодіяти з галогеном, шляхом заміщення атома водня на галоген.

При хлоруванні ВХІ (18а-г) виділені 2,3,6-трихлорзаміщені амідофеноли (2а-г), це дає привід припустити, що процеси хлорування бромовування на цьому етапі проходять однаково. Дальший перебіг процесу залежить від використаного галогену і розчинника. В присутності диметилформаміда іде окислення продуктів (2а-г) та (26а-в), а якщо галогенуючим агентом є хлор, то реакція продовжується по шляху приєднання Cl_2 - відщеплення HCl до кінцевих 4-арилсульфоніліміно-2,3,5,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-онів. Бромовування закінчується утворенням пентабромзаміщеного продукту (28а) (схема 7):



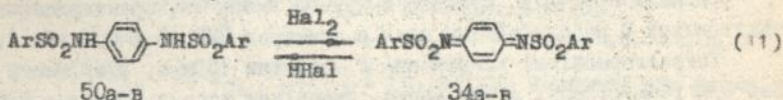
X = Br (26,27,28), Cl (2,3,29)

При хлоруванні БХДІ виділені хлорокислі аналоги сполук (35,41, 40,43,44), але заміна атома броду на менший хлор дозволяє продовжити схему. Елімінування HCl з хлорокислих аналогів (40) та (44) приводить до загального продукту - трихлорзаміщеного хінондіміну (45), який з хлором реагує далі за схемою приєднання Cl₂ - відщеплення HCl (схема 10):

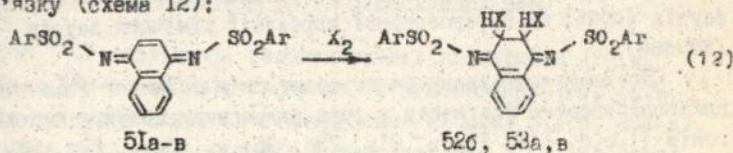


Треба відзначити, що поліхлорокислі продукти (49a-в) були отримані тільки в присутності диметілформаміду, так як він забезпечує елімінування HCl з проміжних продуктів приєднання.

Галогенування N,N'-бісарілсульфоніл-1,4-фенілентіамідів (50a-в) в різних умовах приводить до тих же продуктів, що і галогенування БХДІ. Виділення продуктів (35) свідчить про перебіг процесу окислення на першому етапі галогенування (схема 11):



З розглядаємих в даній роботі хіноїдних структур (9,18,34) N,N'-бісарілсульфоніл-1,4-нафтохінондіміни (51) є найбільш стерично утрудненими для атаки молекулою галогену, так як подвійний хіноїдний зв'язок з двох боків екранований арілсульфонільними групами, а об'єм нафтаїнового кільця перешкоджає набуттю молекулою іншої конфігурації. Мабуть, з цієї причини результати хлорування і бродування сполук (51a-в) незалежно від кількості галогенуючого агента є однаковими - отримано один продукт приєднання молекули галогену по подвійному хіноїдному зв'язку (схема 12):



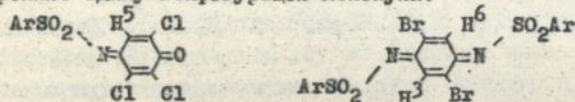
X = Br (52), Cl (53)

Хлорування N, N^1 -бісарілсульфоніл-1,4-нафтілендіамідів в ДМФА також дає сполуки (53а,в), що є доказом наявності процесів окислення на першому етапі хлорування.

Так як p -хіноніміни легко приєднують молекулу H_2O по $C=N$ зв'язку, то на усіх стадіях процесу галогенування сполук (9,18,34), пов'язаних з утворенням продуктів хіноїдної будови, реалізуються і паралельні процеси гідролізу. Будова синтезованих речовин доведена елементарним аналізом, даними ІЧ, ЯМР ^{13}C і 1H -спектроскопією.

3. Конфігураційна стійкість галогенпохідних N -арілсульфоніл- p -хінонімінів

Структурні особливості N -арілсульфонілхінонмоно- і діімінів, як представників класу імінових систем, обумовлюють можливість існування у них виродженої і невиродженої z, v -ізомерії. На підставі вивчення спектрів ЯМР ^{13}C і 1H галогенпохідних продуктів встановлено, що наявність атому хлора чи брома при sp^2 -гібридізованому атомі вуглецю в орто-положенні до іміно-групи в сполуках (3а-в,г, 23б, 27а-в, 28а, 29а,в, 31а,б,г, 40а-в, 42а-в, 46а, 49а-в) перешкоджає інверсії атому азота і закріплює єдину конфігурацію молекули:



Сигнали протонів, сусідні з групою $ArSO_2$ є характеристичними, бо знаходяться в найслабкішому полі в спектрах ПМР (8.4-8.9 м.ч.).

Тетрахлорпохідні хінонмоно- і -дііміни (30а-в, 47а) мають низькі бар'єри ізомеризації атому азота, внаслідок чого в спектрах ЯМР ^{13}C атому вуглецю в орто-положенні до $C=N$ зв'язку є магнітно еквівалентними.

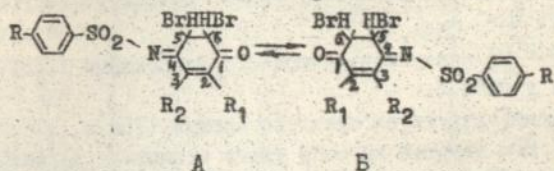
Порушення плоскої будови молекули в продуктах приєднання галогенів зменшує стеричне напруження, пов'язане з $ArSO_2$ групою і атоми галогенів при sp^3 -гібридізованих атомах циклогексенової структури не перешкоджають інверсії азоту. Тому продукти (19а,в, 21а) у розчині мають дві конфігурації, а галогенпохідні дііміни (35а,в) - три.

Віднесення сигналів у спектрах ЯМР до конкретних ізомерів (див. табл. I) зроблено з допомогою спектрів гомоядерної кореляції хімічних зсувів (COSY) та гетероядерної кореляції хімічних зсувів ^{13}C і 1H (HETCOR).

Спостерегаємі величини констант спин-спінової взаємодії протонів циклогексенового фрагменту у всіх вилучених сполуках приєднання галогенів (10а,б, 11а, 19а,в, 21а, 23б, 35а,в, 40а-в, 52б, 53а,в) (табл. I).

Таблиця I

Хімічні зсуви (δ , м.ч.) і константи спин-спінової взаємодії (J , Гц) протонів шіклогексенового фрагменту сполук (19а, 21а, 23б) (розчин в $CDCl_3$, від.ТМС)



№ сполуки	R ₁	R ₂	Структура	H ² а	H ³	H ⁵	H ⁶ а	J ₂₃	J ₃₅	J ₅₆	J ₂₆
19а	H	H	A	6.556	6.837	6.430	4.722	10.5	2.1	3.0	1.6
			B	6.566	8.074	4.959	4.760	10.8	2.1	2.9	1.6
21а	Br	H	A	-	7.333	6.420	4.935	-	1.8	3.1	-
			B	-	8.603	4.955	4.904	-	1.8	3.3	-
23б	H	Br	A	7.142	-	6.440	4.763	-	-	3.3	1.5

Примітка: а - для сполук (19а, 21а) можливо альтернатне віднесення сигналів ізомерів А та Б.

J_{56} 2.9-3.3 Гц, J_{35} та J_{26} 1.5-2.1 Гц, згідно літературним даним характерні для транс-діаксіального розташування атомів галогену:



4. ЯКР ³⁵СІ спектральне дослідження хлорокислих N-арил-сульфоніл-п-хіонімінів та їх відновлених форм

Методом ЯКР ³⁵СІ досліджені галогенпохідні хіоніміни (1а, в, 3а-в, 8а-в, 14а-в, 45а-в, 47а-в), продукти їх відновлення (2б, 6а, в, 48в, 17а-в), та продукти вичерпного хлорування (15а-в, 31а, б, 49а-в). Відповідність кількості сигналів в спектрах ЯКР ³⁵СІ кількості хімічно нееквівалентних атомів хлору в молекулах сполук (1а-в, 3а-в,

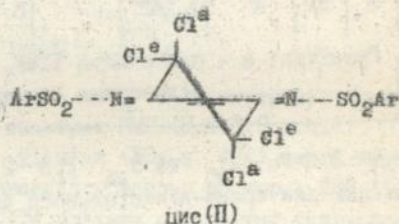
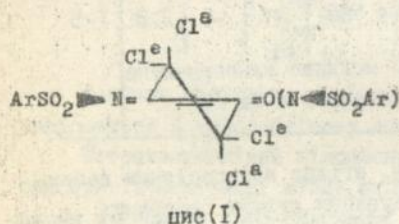
8а-в, 14а-в, 47а-г) свідчить про конформаційну однорідність кристалів, але не дозволяє зробити вибор між з і Е ізомерами.

Значне низькочастотне зміщення сигналів у спектрах ЯКР ^{35}Cl відновлених структур (2б, 6а, в, 17а-в) у порівнянні з хіноїдними (де I МГц) вказує на утворення міжмолекулярного водневого зв'язку (МВС) "вилочного" типу: $\text{OH} \cdots \overset{\text{O}}{\text{C}}\text{Cl}$.

Спектри ЯКР ^{35}Cl продуктів вичерпного хлорування (15а, 31а, 49а-в) приведені у табл.2.

При розгляданні структури спектрів сполук (15а, в, 31б, 49а-в) на ділянці 38-41 МГц звертає на себе увагу різниця в величинах розщеплення усередині першого, другого і третього $\Delta^{2,3}$ дублетів та між ними. Остання величина $\Delta^{8,9}$ складає від 0,6 до 1,36 МГц, що в цілому, пере щує 2 % розщеплення частот завдяки кристалографічній нееквівалентності і дозволяє віднести високочастотну пару сигналів до екваторіальних, а низькочастотну до аксіальних атомів хлору циклогексенового фрагменту.

Аналіз експериментальних величин розщеплення в спектрах ЯКР ^{35}Cl (див.табл.2) сполук (15а, в, 31а, б, 49а-в) дає змогу припустити цис(I)-конформації для продуктів (49а, б) і цис(II) - для сполуки (49в).



Досліджено пестицидні якості галогенпохідних N-арілсульфоніл-п-хінонімінів та полігалогенованих циклогексенових структур на їх основі. Результати випробувань на інсектоакаріцидну і нематоцидну активності виявили, що її мають як галогенпохідні N-арілсульфоніл-п-хіноніміни, так і злігалогенпохідні циклогексенові структури, причому, останні - значній мірі.

Деякі досліджені сполуки мають також значну фунгібактеріцидну активність.

Таблиця 2

Експериментальні частоти ЯНР ^{35}Cl (77 К) поліхлорпохідних
N-арилсульфоніл-п-хінонімінів (I5a, в, 3Ia, б, 49a-в)

№ спо- луки	Частота			Віднесення	
	$\sqrt{\nu}$ (с/ш), МГц	$\sqrt{\nu}$ ср, МГц	$\Delta^{a, \beta(2,3)}$, МГц		
3Ia	40.815 (2)	40.56	0.92	5-Cl ^e , 6-Cl ^e	
	40.304 (2)				
	40.045 (2)	39.64		5-Cl ^a , 6-Cl ^a	
	39.231 (2)				
	38.633 (2)				
3Iб	38.236 (2)	38.46	0.40	2-Cl, 3-Cl	
	40.985 (5)				
	40.341 (5)	40.66	0.93	5-Cl ^e , 6-Cl ^e	
	40.250 (5)				
	39.216 (5)	39.73		5-Cl ^a , 6-Cl ^a	
	38.752 (5)				
	38.309 (5)				
49a	35.80 (5)	39.53	0.44	2-Cl, 3-Cl	
	n-Cl(n-ClC ₆ H ₄ SO ₂)				
	40.710 (4)	40.71	1.2	5-Cl ^e , 6-Cl ^a	
	39.529 (4)				
	38.804 (4)	39.53		5-Cl ^a , 6-Cl ^a	
49б	41.039 (2)	40.98	1.1	5-Cl ^e , 6-Cl ^e	
	40.930 (2)				
	40.449 (2)	39.92		5-Cl ^a , 6-Cl ^a	
	39.383 (2)				
	38.698 (2)				
	49в	38.570 (2)	38.63	0.1	2-Cl, 3-Cl
		35.348 (2)			
35.148 (2)		n-Cl(n-ClC ₆ H ₄ SO ₂)		n-Cl(n-ClC ₆ H ₄ SO ₂)	
40.911 (3)		40.86	0.6	5-Cl ^e , 6-Cl ^e	
40.802 (3)					
40.328 (3)		40.21		5-Cl ^a , 6-Cl ^a	
40.098 (3)					
I5a	38.668 (4)	38.43	0.5	2-Cl, 3-Cl	
	38.187 (4)				
	40.103 (4)	39.96	0.87	2-Cl ^e , 3-Cl ^e	
	39.824 (4)				
	39.543 (4)	39.09		2-Cl ^a , 3-Cl ^a	
38.645 (4)					
I5в	40.029 (1.5)	36.64	1.36	2-Cl ^e , 3-Cl ^e	
	39.977 (1.5)				
	38.872 (1.5)	36.64		2-Cl ^a , 3-Cl ^a	
	36.402 (1.5)				

В И С Н О В К И

1. Гідробромування *N*-арілсульфоніл-*p*-бензо(нафто)хінонмоноімінів перебігає по загально відомій схемі 1,4-приєднання з орієнтацією бром у орто-положення до карбонільної групи.

2. Вперше показана можливість уведення третього атому хлора в молекулу *N*-арілсульфоніл-2,6-діхлор-1,4-хінонмоноімінів шляхом гідрохлорування в ДМФА та подальшого окислення.

3. Встановлено факт заміщення атому брома на хлор в реакції гідрохлорування бромзаміщених хінонімінів.

4. Визначено, що *N*-арілсульфоніл-*p*-хінонмоноіміни реагують з бромом та хлором по шляху приєднання Hal_2 - відщеплення HHal .

5. Галогенування 4-арілсульфонамідофенолів(-1-нафтолів) відбувається по активваному амідофенольному(нафтольному) ядру, скоріш за все по звичайному для ароматичних сполук механізму заміщення - $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$. N, N' -Бісарілсульфоніл-1,4-фенілен(нафтілен)діаміди, зважаючи на низькі електродонорні властивості групи ArSO_2NH у порівнянні з OH , пасивовані в реакціях електрофільного заміщення, тому на першому етапі їх взаємодії з галогенами виникають процеси окислення.

6. Найбільша міра галогенування досягається у диметилформаміді, так як у цьому розчиннику, по-перше, відбувається окислення проміжних амідофенолів і фенілендіамідів, по-друге, здатність ДМФА елімувати HNaI із продуктів приєднання Hal_2 забезпечує продовження процесу галогенування.

7. Заміна хлора бромом зменшує глибину галогенування за рахунок виникнення стеричних перешкод для розміщення об'ємного атому брома в α -положенні до групи $\text{ArSO}_2\text{N}=\text{C}$.

8. Високі окислювально-відновні потенціали *N*-арілсульфоніл-*p*-бензохінонмоно- і -діімінів спричиняють до виникнення разом з процесами галогенування конкуруючих відновних процесів.

9. Транс-діаксіальне розташування атомів галогенів у продуктах приєднання свідчить про високу стереоселективність процесу приєднання до подвійного хіноїдного зв'язку *N*-арілсульфоніл-*p*-хінонімінів.

10. На підставі вивчення спектров ЯМР ^{13}C і ^1H галогенпохідних продуктів встановлено, що наявність атому хлора чи брома при sp^2 -гібридизованому атомі вуглеця в орто-положенні до іміно-групи (крім тетрахлорзаміщених) перешкоджає інверсії атому азота і закріплює конфігурацію молекули.

11. Проведені ЯМР ^{35}Cl спектральні дослідження хлоропохідних *N*-арілсульфоніл-*p*-хінонімінів та їх відновлених форм підтверджують

запропоновану будову продуктів хлорування і свідчать про їх конфігураційну та конформаційну одноманітність у кристалевому стані.

12. Отримані результати досліджень галогенпохідних *N*-арилсульфоніл-*p*-хінонімінів на пестицидну активність аргументують доцільність подальшого пошуку пестицидів серед сполук цього ряду.

Основні результати дисертації викладені в таких публікаціях:

1. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И., Рязанцев В.П., Лукьяненко Л.В., Титов Е.А., Величко Н.В. Способ получения *N*-арилсульфонил-2-хлор-1,4-нафтохинониминов // А.с. СССР № 1558901. 22.12.89. Приоритет от 4.12.86.

2. Величко Н.В., Авдеенко А.П. Реакция хлорирования *N*-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоно- и -диминов и их восстановленных форм // Всесоюзная конференция по химии хинонов и хиноидных соединений. Тезисы докладов. Новосибирск, 1991. С.118.

3. Авдеенко А.П., Величко Н.В., Романенко Е.А., Пироженко В.В., Шурпач В.И. Хлорирование *N*-арилсульфонамидофенолов и *N*-арилсульфонил-1,4-бензохинониминов // ЖОрХ. 1991. Т.27. Вып.11. С.2350-2361.

4. Авдеенко А.П., Величко Н.В., Романенко Е.А., Пироженко В.В. Хлорирование *N*-арилсульфонил-1,4-аминонафтолов и *N*-арилсульфонил-1,4-нафтохинон-4-иминов // ЖОрХ. 1991. Т.27. Вып.8. С. 1747-1757.

5. Величко Н.В., Авдеенко А.П. Бромирование *N*-арилсульфонил-1,4-хинон-4-иминов // XVI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Тернопіль. 1992. С.238.

6. Авдеенко А.П., Величко Н.В. Гидробромирование *N*-арилсульфонил-1,4-бензо(нафто)хинонмоно- и -диминов // ЖОрХ. 1992. Т.22. Вып.6. С.1257-1263.

7. Авдеенко А.П., Величко Н.В. Бромирование 4-арилсульфонамидофенолов (1-нафтолов) и *N*-арилсульфонил-1,4-бензо(нафто)хинон-4-иминов // ЖОрХ. 1992. Т.28. Вып.10. С.2107-2113.

8. Авдеенко А.П., Величко Н.В. Бромирование *N,N*-бисарилсульфонил-1,4-бензохинондиминов и их восстановленных форм // Сб. Научных статей. Краматорск. КИИ. 1993. Вып.1. С.81-92.

9. Авдеенко А.П., Величко Н.В. Хлорирование *N,N*¹-бисарилсульфонил-1,4-фенилендиаминов и *N,N*¹-бисарилсульфонил-1,4-бензохинондиминов // Депонирована в ГНТБ України 31.08.93 № 1803-Ук 93.

AB 28821
- 16 -
Ав 28.821

Підписано до друку 23.10.93. Формат 60х90 1/16. Папір друк. № 2.
Друк офсетний. Умовн. друк. арк. 1,0. Облік: - вид. арк. 1,0. Уч.-вид.
арк. 0,9. Тир. 100 прим. Замовл. № 298 Безплатно

Надруковано в дільниці оперативної поліграфії Краматорського
індустріального інституту, 343916, г. Краматорськ-16,
вул. Шапінова, 76