

ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
СПЕЦІАЛІЗОВАНА ВЧЕНА РАДА К 053.24.01

На правах рукопису

БЕГРАФОВА Наталія Іванівна

РЕАКЦІЇ N-АРІЛСУЛЬФОНІЛХІНОНІМІНІВ
З N- І P-НУКЛЕОФІЛАМИ

Спеціальність 02.00.03 - Органічна хімія

Автореферат дисертації
на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ

1993

Дисертація в рукопис

Робота виконана в Краматорському індустріальному інституті.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент:

Авдеснко Анатолій Петрович

Офіційні опоненти:

1. Доктор хімічних наук Бурмістров Костянтин Сергійович

2. Кандидат хімічних наук, доцент Новіков Володимир Павлович

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

Захист відбудеться "22" грудня 1993 року о 13³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 053.24.01 Дніпропетровського державного університету за адресою: 320625, м.Дніпропетровськ-10, МСП, пр.Гагаріна, 72, Дніпропетровський державний університет, хімічний факультет, корп. Іб, аул. 204.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Дніпропетровського державного університету.

Автореферат розісланий "19" листопада 1993 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради



Мала Р.В.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00802953 (R)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Хіноніміни використовуються у виробництві фарбників, фармакологічних препаратів, як вулканізуючі й модифікуючі агенти каучуків та резин, аналітичних реагентів, а також сильних дегідруючих агентів, є робочими речовинами в хімічних джерелах струму; з їх допомогою здійснюється контроль екологічного оточення в гальванічних виробництвах. Вони утворюються в процесах кольорової фотографії, а також в різноманітних біологічних процесах, як проміжні сполуки.

Взаємодія хінонімінів різної будови з нуклеофільними агентами, в тому числі й з тими, що містять азот і фосфор, було предметом досліджень багатьох авторів. Але, існує велике число суперечних відомостей, що стосується будови продуктів і напрямку проходження реакцій хінонімінів з N-нуклеофілами (амінами, заміщеними гідразінами) і P-нуклеофілами (діалкілфосфітами й триметилсилілдіалкілфосфітами).

З іншого боку, N-заміщені p-хіноніміни, що мають N- і P-вміщуючі замісники, а також продукти їх відновлення, являють собою практичний інтерес. Багато продуктів реакцій хінонімінів з N-нуклеофілами (амінами, заміщеними гідразінами) внаслідок особливостей своєї будови здатні до різноманітних таутомерних перетворень, в зв'язку з чим виявляють кислотно-основні індикаторні властивості. Органічні похідні гідразіну надзвичайно цікаві, як фармакологічно активні препарати з противотуберкульозною, протираковою, протипроменевою, депресивною і психотерапевтичною дією. Крім того, вони проявляють себе як регулятори й стимулятори росту рослин, як пестициди. Продукти реакції N-арілсульфонілхінонімінів з P-нуклеофілами мають біологічну й пестицидну активність і є багатофункціональними присадками до змазувальних композицій.

Вивчення реакцій N-арілсульфонілхінонімінів з N- і P-нуклеофілами в зв'язку з суперечними відомостями, що мають в літературі, а також перспектива одержання практично цінних сполук, що сприятимуть подальшому розширенню галузі застосування хінонімінів, покладено в основу цього дослідження.

Мета роботи. Установлення загальних закономірностей в проходженні реакцій N-арілсульфонілхінонімінів з N- і P-нуклеофілами в залежності від будови хіноніміну й нуклеофільного агенту;

- уточнення будови синтезованих сполук, раніше отриманих в реакціях N-арілсульфонілхінонімінів з N- і P-нуклеофілами;

- мас-спектрометричні дослідження N-арілсульфонілхінонімінів, їх відновлених форм і продуктів їх реакцій;

- відшукування можливих галузей застосування синтезованих речовин, зокрема, як біологічно активних сполук, аналітичних реагентів і присадок до змащувальних композицій.

Наукова новизна. Знайдено закономірності проходження реакцій N-арілсульфонілхінонімінів з ароілгідразинами. Уточнено напрямок нуклеофільної атаки молекули хіноніміну й уточнено структуру отриманих продуктів реакцій.

Знайдено закономірності вперше здійсненої реакції N-арілсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з тозилгідразином. Установлено структуру синтезованих сполук. Вперше спостерігалась C^4-C^2 міграція тозильної групи в хіноїдному ядрі.

Вперше вивчена реакція N-арілсульфоніл-2-арілсульфонамідо-1,4-бензохінон-4-імінів з ароматичними амінами, знайдено закономірності, установлено структуру синтезованих сполук. Вперше спостерігалось бруто-нуклеофільне заміщення атома СІ на ариламінугрупу в положенні 3 хіноїдного ядра. Знайдено деякі закономірності проходження реакцій N-арілсульфоніл-1,4-бензо(нафто)хінононімінів з діалкілфосфітами й триметилсилілдіалкілфосфітами. Уточнено структури сполук, що утворюються в цих реакціях.

Вперше вивчено мас-спектри ряду заміщених хінонімінів, їх відновлених форм і продуктів їх реакцій. Вивчена картина фрагментації молекулярних і деяких проміжних іонів. Показана значна інформативність мас-спектрометрії в установленні будови хінонімінів і продуктів їх реакцій.

Практична цінність. Виявлено й досліджено кислотно-основні індикаторні властивості N-аріл(метил)сульфоніл-2-аріл(метил)сульфонамідо-1,4-бензохінонімінів, їх 2,3-діхлорзаміщених, а також N-арілсульфоніл-2-ароілгідразин-1,4-нафтохінон-4-імінів. Останні запропоновано використовувати, як кислотно-основні індикатори.

Установлена біохімічна активність аддукта дієфілфосфіту з N-арілсульфоніл-1,4-нафтохінон-4-іміном. Розроблено й впроваджено склад високотемпературного мастила, що містить фосфорорганічну присадку - аддукт триметилсилілдіалкілфосфіту з N-арілсульфоніл-1,4-бензохінон-4-іміном.

Дробання роботи. Основні результати роботи доповідались на LV Українській конференції з органічної хімії (м.Ужгород, 1986 р.), на Всесоюзній конференції з хімії хінонів і хіноїдних сполук

(м.Новосибірськ, 1991 р.), на XVI Українській конференції з органічної хімії (м.Тернопіль, 1992 р.).

Публікації. З теми дисертації опубліковано 15 статей та тези до трьох доповідей на конференціях.

Обсяг роботи. Дисертація викладена на 142 сторінках друкованого тексту, складається із вступу, чотирьох розділів, експериментальної частини, висновків, списку літератури з 131 найменувань, та додатку, містить 23 таблиці і 25 малюнків.

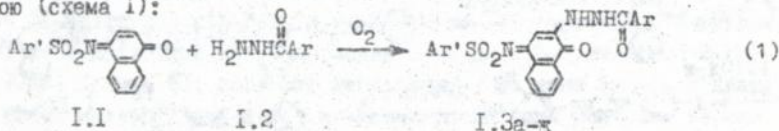
З М І С Т Р О Б О Т И

I. Взаємодія N-арілсульфонілхінонімінів з N- і P-нуклеофілами

I.1. Взаємодія N-арілсульфонілхінонімінів з заміщеними гідразінами

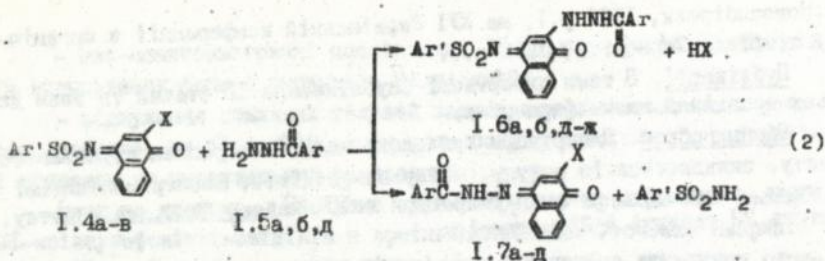
Установлено, що чим вище редокс потенціал хіноніміну, тим імовірніше проходження, окислювально-відновлювальної реакції: N,N'-біс-арілсульфоніл-1,4-бензохінондіміни й N-арілсульфоніл-2-арілсульфон-амідо-1,4-бензохінонмоноіміни, потенціали яких відносно високі (0.885 і 0.682 В відповідно), відновлюються ароілгідразінами. З пониження редокс-потенціалу хіноніміну більш переважливим стає нуклеофільне приєднання, регіоселективність якого підпорядковується орбітальному контролю.

Для N-арілсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів, незаміщених в хіноїдному ядрі, атака нуклеофілу відбувається по атому C², що має другий за величиною коефіцієнт, а не по атому C¹, що має максимальний позитивний заряд. Можливо тому, на відміну від хінонів, група C=O в N-арілсульфоніл-нафтохінонімінах є інактивною в реакціях з ароілгідразінами. Атом же C⁴, що має максимальний орбітальний коефіцієнт, екранований від атаки, просторово зближеною з ним сульфонільною групою (схема 1):



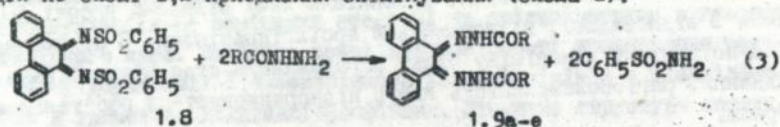
Ar = C₆H₅ (а,ж), 3-ClC₆H₄ (б,е), 2-НОС₆H₄ (з), 4-NO₂C₆H₄ (г), 4-CH₃OC₆H₄ (п); Ar' = C₆H₅ (а-д), 4-CH₃C₆H₄ (е,ж).

При наявності замісників в положенні 2 хіноїдного ядра в зв'язку зі стеричними перешкодами як в положенні 2, так і в положенні 4 N-арілсульфоніл-нафтохінонімінів, реалізуються обидва рівноймовірні процеси, тобто атака нуклеофілу здійснюється по пуглицевих атомах C² и C⁴ (схема 2):



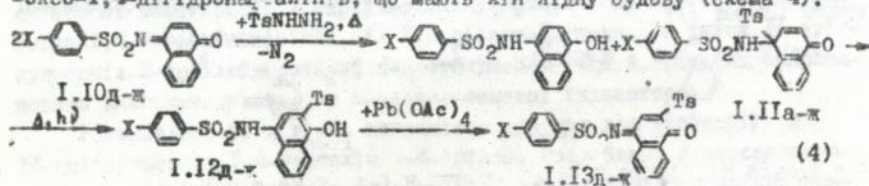
I. 4, Ar' = C₆H₅ (а, б), 4-CH₃C₆H₄ (в); X = Cl (а, в), C₆H₅SO₂ (б);
 I. 5, Ar = C₆H₅ (а), 3-ClC₆H₄ (б), 2-HOC₆H₄ (в), 4-NO₂C₆H₄ (г),
 4-CH₃OC₆H₄ (д); I. 6, Ar = C₆H₅ (а, ж), 3-ClC₆H₄ (б, е), 2-HOC₆H₄ (в),
 4-NO₂C₆H₄ (г), 4-CH₃OC₆H₄ (д); Ar' = C₆H₅ (а-д), 4-CH₃C₆H₄ (е, ж);
 I. 7, Ar = C₆H₅ (а), 3-ClC₆H₄ (б, в), 4-CH₃OC₆H₄ (г), 2-HOC₆H₄ (д);
 X = Cl (а, в-д), C₆H₅SO₂ (б).

Для N, N'-бисарилсульфоніл-9,10-фенантринхінонімінів, що не мають активних положень для нуклеофільної атаки, проходить лише реакція по схемі 1,2-приєднання-елімінування (схема 3):



R = C₆H₅ (а), 3-ClC₆H₄ (б), 4-ClC₆H₄ (в), 2-HOC₆H₄ (г), 4-HOC₆H₄ (д),
 2-BrC₆H₄ (е).

Незамінені в положенні 2-арилсульфоніл-1,4-нафтохінон-4-іміни взаємодіють з тозилгідразіном по двох напрямках: одна молекула хіноніміну гіднується з виділенням азоту, друга приєднує тозилну групу по схемі 1,2 з утворенням 4-арил-сульфоніламідо-4-тозил-1-оксо-1,4-дигідронафталінів, що мають хінолідну будову (схема 4):



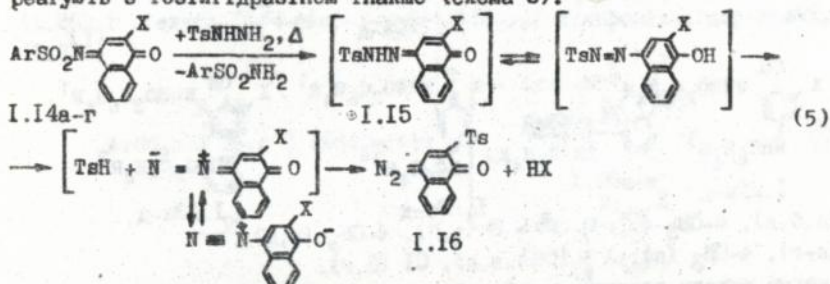
X = H (д), CH₃ (е), Cl (ж).

При термічній обробці ці під дією світла отримані сполуки переходять в 4-арилсульфоніламідо-2-тозилсульфоніл-1-нафтоли за рахунок C⁴-C² міграції тозилної групи, спостереженої нами вперше.

Будова отриманих сполук, а також факт C⁴-C² міграції, доказаний методами ІЧ, ЯМР ¹³C, ЯМР спектроскопії, для ідентифікації спо-

лук дослідженні їх мас-спектри.

Заміщені в положенні 2 *N*-арилсульфоніл-1,4-нафтохінон-4-іміни реагують з тозилгідразіном інакше (схема 5):

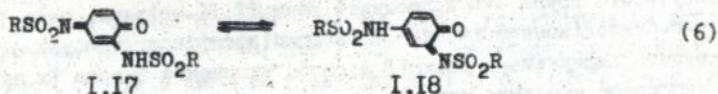


X=Cl(а,б,г), Br(б); Ar = C₆H₅(а,б), 4-CH₃C₆H₄(в), 4-CIC₆H₄(г).

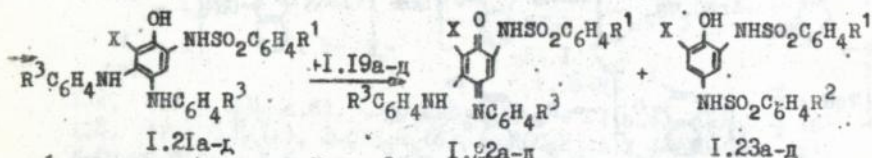
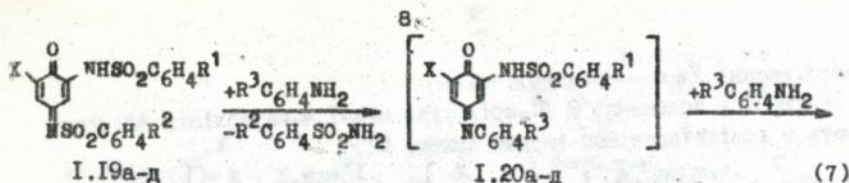
Початковим актом реакції є атака по C=N зв'язку хіноніміну по схемі 1,2-приєднання-елімінування з утворенням проміжної сполуки. На другій стадії утворений проміжний гідразон 1,4-нафтохіноніміну елімінує молекулу толілсульфінової кислоти з утворенням хінондіаза, здатного існувати в двох таутомерних формах. На третій стадії відбувається нуклеофільне заміщення групи X, що знаходиться в положенні 2 хіноніміну, при атаці її молекулою толілсульфінової кислоти, яка виділилась з утворенням кінцевого продукту 2-тозил-4-діаза-1,4-нафтохінону. Ця сполука утворюється із хінонімінів з різними замісниками Ar і X, що доказано дослідженням їх ІЧ і ПМР спектрів а також елементним аналізом.

1.2. Взаємодія *N*-арилсульфоніл-2-арилсульфонамідо-1,4-бензохінонмоноімінів з ароматичними амінами

Можливість існування вищеназваних сполук в двох таутомерних формах *N*-арилсульфоніл-2-арилсульфонамідо-1,4-бензохінон-4-імінів (I. I7) і *N*-арилсульфоніл-4-арилсульфонамідо-1,2-бензохінон-2-імінів (I. I8) (схема 6), дозволяє передбачити, що вони будуть піддаватися атаці нуклеофілами такса по нових реакційних центрах, характерних для о-хінонімінів (положення 5 хіноїдного ядра):

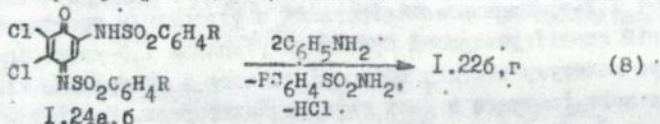


На підставі отриманих експериментальних даних нами запропонована схема взаємодії *N*-арилсульфоніл-2-арилсульфонамідо-1,4-бензохінон-4-імінів з аніліном (схема 7):



R¹ = H (а, б, д), 4-CH₃ (в, г); R² = H (а, б), 4-CH₃ (в, д);
 R³ = H (а-г), 4-CH₃ (д); X = H (а, в, д), Cl (б, г).

З метою доказу входження ариламіногрупи в мета-положення до карбонільної групи хінонмоноімінів, нами проведено реакцію N-арилсульфоніл-2,3-діхлор-6-арилсульфонамідо-1,4-бензохінон-4-імінів з аніліном (схема 8):



I. 24, R = H (а), 4-CH₃ (б).

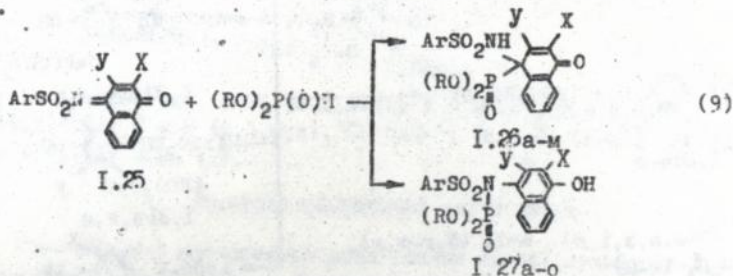
Отримані сполуки ідентичні продуктам реакції хінонмоноімінів, що мають тільки один атом хлору в положенні 2 хіноїдного ядра, отриманих по схемі 7.

Склад і будова продуктів реакції N-арилсульфоніл-2-арилсульфонамідо-1,4-бензохінон-4-імінів з ариламинами підтверджені даними їх елементного аналізу, ІЧ, ПМР спектроскопії, а також мас-спек. рометрії.

I.3. Взаємодія N-арилсульфоніл-1,4-хінонмоноімінів з діалкілфосфітами і триметилсилілдіалкілфосфітами

Авторами ряду робіт раніше було виражено припущення, що в результаті реакцій N-арилсульфонілхінонмоноімінів з діалкілфосфітами і триметилсилілдіалкілфосфітами утворюються продукти O-фосфорилірування. Але установлена наля інактивність карбонільної групи в реакціях N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів з арилгідразинами, а також присутність групи C=O в продукті реакції N-арилсульфоніл-2,6-дихлор-п-бензохінонмоноіміну з діізопропілфосфітом, примусило нас досліджувати вищезказані реакції з метою уточнення будови їх продуктів за допомогою сучасних методів аналізу, в тому числі й спектроскопії ЯМР ³¹P.

Реакція *N*-арілсульфоніл-1,4-нафтохінонмоноімінів з діалкілфосфітами проходить з утворенням суміші продуктів (схема 9): 4-арілсульфоніламідо-4-діалкоксифосфоріл-1-оксо-1,4-дигідронафталінів (I.26) і діалкіл-*N*(4-оксі-1-нафтил)-*N*-арілсульфоніламідофосфатів (I.27).



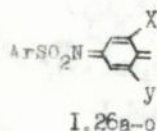
Ar = Ph(а-е,о), *n*-Tl(ж-к), 4-C₆H₄(л,м); R = Me(м), Et(а,в,л), *i*-Pr(е,з,о), *n*-Bu(б,г), *n*-Am(ж), ClCH₂-CH₂(д,і), CF₃CH₂(к); X = H(а,б,ж), Cl(в-е,з-о); Y = H(а-ж,і,к), Cl(з,л-о).

При порівнянні інтенсивності піків в спектрах ЯМР ³¹P реакційної маси встановлено, що домінуючим напрямком в проходженні процесу є реакція 1,2-приєднання.

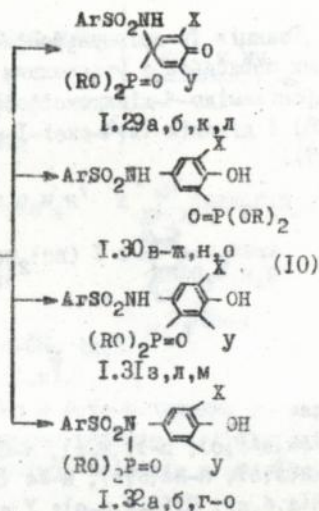
При вивченні реакції *N*-арілсульфоніл-1,4-бензсхінонмоноімінів з діалкілфосфітами нами встановлено, що в залежності від наявності замісників в положеннях 2 і 6 хіноїдного ядра, а також від природи діалкілфосфіта, можуть бути реалізовані наступні напрямки процесу: 1,4-, 6,1-, 1,2-, 6,3-приєднання (останнє досить рідко зустрічається для *N*-арілсульфонілхінонімінів) (схема 10). В реакційній масі частіше всього можлива присутність до трьох ізомерних продуктів. Звичайно виділяється той, який найменш розчиняється в реакційному середовищі й переважає в реакційній суміші.

При наявності вакантних положень 2 і 6 (чи хоч би одного з них) хіноїдного ядра перевагу має реакція 1,4-приєднання. При блокуванні положень 2 і 6 переважно реалізується реакція 1,2-приєднання у випадку більш активних діалкілфосфітів (*i*-Pr, *n*-Am), зі зменшенням активності діалкілфосфіту зростає частка продуктів 6,3- і 6,1-приєднання.

Хінолідна будова продуктів (I.26, I.29) встановлена за допомогою вивчення їх ІЧ, ЯМ ¹³C, ПМР і ЯМР ³¹P спектрів. В спектрах ЯМР ³¹P цих сполук є сигнали в слабкому полі з δ_p 7.8-9.0 м.д. (I.29) і δ_p 10.0-17.0 м.д. (I.26), характерні для діалкіларілфосфонатів.



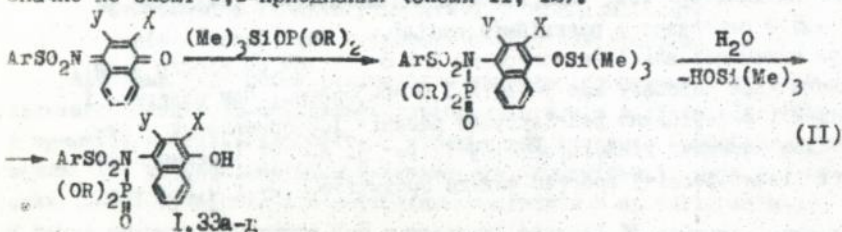
Ar = Ph (а, в, з, і, о), п-Тl (б, г, ж, н),
 п-ClC₆H₄ (к-м);
 X = H (в-д, н, о), Cl (а, б, в-м);
 Y = H (в-ж, н, о), Cl (а, б, з-м);
 R = Me (в, г), Et (д, е, і, о), і-Pr (а, б, ж, к, н),
 ClCH₂CH₂ (з, м), н-Am (л).



Продукти (I.27, I.32) мають сигнали в спектрах ЯМР ³¹P з δ_p -5.34 -8.0 м.д. (I.27) і δ_p -5.0 та -6.0 м.д. (I.32б, і). Із літературних джерел відомо, що близькі їм за будовою сполучки -амідофосфати - мають сигнали з хімічними зрушеннями δ_p -9.04-11.0 м.д.

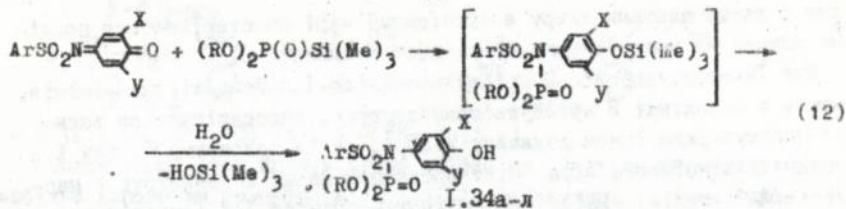
Будова сполук (I.30, I.31) також підтверджується даними їх спектрів ПМР.

Реакція N-арілсульфоніл-1,4-нафто(бензо)хінонмоноімінів з триметилсилілдіалкілфосфітами з наступним гідролізом проходить одно-значно по схемі 6,1-приєднання (схеми II, I2).



Ar = Ph (1, б, в, д), 4-ClC₆H₄ (г); R = Et (а, б), ClCH₂CH₂ (г'),
 і-Pr (в, д); X = H (а), Cl (б-д); Y = H (а, б), Cl (в-д).

Продукти (I.33, I.34) ідентичні продуктам реакцій відповідних хінонімінів з діалкілфосфітами (I.27, I.32) і мають будову амідфосфетів, що підтверджено даними спектрів ІЧ, ПМР і ЯМР ³¹P.



Ar = Ph (а, в, г, е, ж), п-Тl (б, д, з, л); X = H (а, б, д, ж, з, к, л), Cl (в, г, е, і); Y = H (а, б, к, л), Cl (в-і); R = Me (а-в), Et (г, д, ж, к), i-Pr (е, з, і), n-Am (л).

2. Мас-спектрометричні дослідження

Нами вивчені мас-спектри досліджених N-арілсульфоніл-1,4-бензо(нафто)хінонімінів, деяких їх відновлених форм, а також продуктів їх реакцій.

Для N-арілсульфоніл-п-хінонімінів, відповідно до даних, що є в літературі для хінонів і деяких їх заміщених, можна було б припустити розрив молекули "пополам", елімінування молекули CO, міжмолекулярне протонування молекул і утворення в мас-спектрах іонів з $m/z [M+2]^{++}$, тобто продуктів відновлення п-хінонімінів (тому нами й були досліджені мас-спектри деяких відновлених форм N-арілсульфоніл-п-хінонімінів), а також, із-за присутності в молекулі хіноніміну зв'язків C=N і N-S, специфічних перетворень замісника в положенні 4.

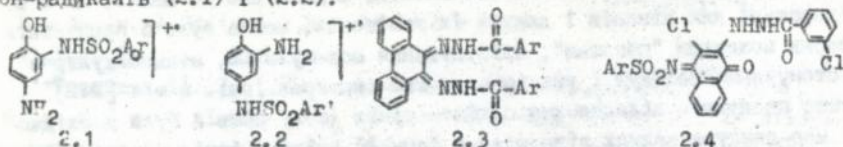
В процесі дослідження нами не були виявлені три найбільш характерні для п-хінонів процеси, зв'язані з руйнуванням хіноїдного ядра: елімінування CO і C₂H₂, а також щеплення хіноїдного ядра "пополам". Заміна атому кисню в хінонілі на іміногрупу і наявність арілсульфонільного замісника суттєвим чином змінює поведінку хіноїдного ядра під дією електронного удару.

В мас-спектрах N-арілсульфоніл-1,4-бензохінон-4-імінів наявні малоінтенсивні піки молекулярних іонів, що свідчить про низьку стійкість молекул цих сполук до електронного удару, на відміну від хінонів, що мають стабільні [M⁺] піки, часто домінуючі в спектрах; виявляються також піки молекулярних іонів [M+2]⁺⁺, що можливо викликано міжмолекулярним протонуванням і призводить до утворення відповідних відновлених форм. Найбільш характерний процес розпаду молекулярного іону хіноніміну зумовлено гетеролітичним розривом зв'язку S-N, причому локалізація заряду на фрагменті ArSO₂ найбільше виражена. Інші шляхи розпаду молекулярних (а також осколочних) іонів зумовлені наявністю різних замісників в ядрі хіноніміну. Наприклад, в присутності одного атому хлору спостерігається відрив радикалу Cl[•]. Для

спісок с двома атомами хлору в хіноідному ядрі спостерігається послідовне викидання молекулярним іоном двох радикалів Cl^{\cdot} .

Для *N*-арілсульфоніл-2-арілсульфонамідо-1,4-бензохінон-4-імінів, що мають в положінні 2 арілсульфонамідогрупу, спостерігається викидання молекулярним іоном радикалу $ArSO_2^{\cdot}$, як із положення 2, так і з положення 4 хіноїдного ядра. Підтвердженням цьому є наявність в мас-спектрі *N*-(*p*-толил)сульфоніл-2-фенілсульфонамідо-1,4-бензохінон-4-іміну як піків іонів з m/z 141 ($PhSO_2^+$), так і піків іонів з m/z 155 ($1-TlSO_2^+$). Одним з найбільш характерних шляхів розпаду молекулярного іону цієї сполуки є викидання молекули SO_2 з утворенням перегрупованого іону. В цьому мас-спектрі також наявні протонований молекулярний іон $[M+2]^+$.

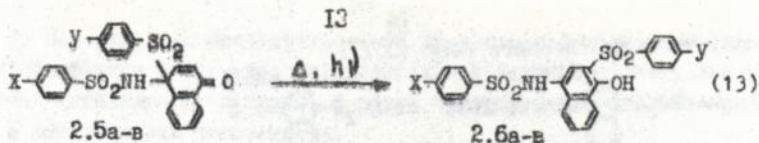
Розпад молекулярних іонів 2,4-бісарілсульфонамідофенолів в початковій стадії проходить по шести напрямках: відрив радикалів $ArSO_2^{\cdot}$ і $Ar'SO_2^{\cdot}$, утворення іонів $ArSO_2^+$ і $Ar'SO_2^+$, термореспад з утворенням іон-радикалів (2.1) і (2.2).



В мас-спектрах *N*-арілсульфоніл-1,4-нафтохінон-4-імінів практично відсутні піки іонів $[M+2]^+$. Найбільш характерний процес розпаду молекулярних іонів цих хінонімінів зумовлений гетеролітичним розривом зв'язку *S*-*N* з явно вираженою локалізацією заряду на фрагменті $ArSO_2$. Найбільш характерним при розпаді молекулярного іону бісарілгідразоно-9,10-фенантренхінонів (2.3) є гетеролітичний розрив одного із його зв'язків *C*-*N*, чи *N*-*N'* з локалізацією позитивного заряду як на ароїльному чи ароїламідному залишкові, так і на фенантренхінондііміновому (в останньому випадкові проходять, очевидно, перегрупування, що призводять до циклізації частинок, які утворюються).

Як і в попередніх випадках, піки молекулярних іонів *N*-арілсульфоніл-2-арілгідразино-3-хлор-1,4-нафтохінон-4-імінів (2.4) дуже слабкі. Найбільш характерними процесами розпаду молекулярного іону є: гетеролітичний розрив по зв'язку *S*-*N* з локалізацією заряду як на групі $ArSO_2$, так і на нафтохіноніміновому ядрі, гетеролітичний розрив по зв'язку *N*- $N \frac{1}{2} C=O$ ароїлідразинової групи, а також викидання молекулярним іоном молекули N_2 гідразинової групи.

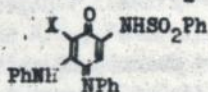
Нами були досліджені також мас-спектри сполук (2.5), що утворюються в результаті взаємодії *N*-арілсульфоніл-1,4-нафтохінон-4-імінів з тозілідразиноом, і продукти їх перегрупування за рахунок C^4 - C^2 міграції тозільної групи (2.6) (схема 13):



X = H (а), CH₃ (б), Cl (в); Y = CH₃ (а, б, в).

Молекулярні іони сполук (2.5) стійкі до електронного удару. Найбільш вираженим процесом є відрив від молекулярного іона групи ArSO₂⁺, з наступним протонуванням іона, що утворюється. Елімінування групи ArSO₂⁺ може проходити як в результаті розриву зв'язку S-N, так і зв'язку S-C, тому й в мас-спектрах сполук (2.6) присутні два набори різних іонів X-C₆H₄-SO₂⁺ і Y-C₆H₄-SO₂⁺, та продуктів їх розпаду. Відмінним в поведінці молекулярних іонів сполук (2.5) і (2.6) під дією електронного удару є відрив радикалу Y-C₆H₄-SO₂[•].

Вивчені також мас-спектри продуктів взаємодії N-арілсульфоніл-2-арілсульфонамідо-1,4-бензохінон-4-імінів з аніліном (2.7). Основним процесом є елімінування радикалу IArSO₂[•] із положення 2 кінофідного ядра, яке приводить до утворення іону [M-IAl]⁺. Процес викидання молекули SO₂ молекулярним іоном сполук (2.7) є слабо вираженим, на відміну від вихідних N-арілсульфоніл-2-арілсульфонамідо-1,4-бензохінон-4-імінів, для яких елімінування SO₂ є найбільш характерним.



X = H(а), X = Cl(б).

2.7а,б

3. Кислотно-основні індикатори на основі N-арілсульфоніл-1,4-хінон-4-імінів і продуктів їх реакцій

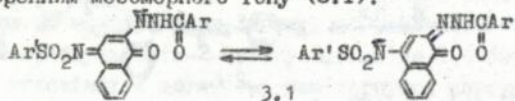
В об'ємному методі аналізу (метод нейтралізації) часто доводиться здійснювати титрування сильних кислот сильними основами і навпаки. Тоді треба застосовувати кислотно-основні індикатори, що змінюють своє забарвлення в області рН, близькій до нейтральної. Асортимент таких індикаторів малий.

На основі заміщених N-аріл(алііл)сульфоніл-2-арілакілсульфонамідо-1,4-бензохінон-4-імінів отримати індикатори зі значеннями рН, близькими до 7, нам не вдалось.

Поставлена мета була досягнута при використанні синтезованих нами N-арілсульфоніл-2-арілгідразіно-1,4-нафтохінон-4-імінів, які мають яскраве забарвлення обох форм, вузький інтервал переходу забарвлення, близький до нейтрального середовища, а розчини їх стійки при тривалому зберіганні.

Інтенсивне забарвлення цих сполук при додаванні лугу повністю-

ся утворенням мезомерного іону (3.1):



ВИСНОВКИ

1. Показано, що можливість проходження реакції нуклеофільного приєднання ароілгідразинів до N-арилсульфонілхінонімінів визначається величиною ОБП хінонімінів. Реакція нуклеофільного приєднання підпорядковується орбітальному контролю, напрямком нуклеофільної атаки здійснюється по вуглецевому атомові, що має максимальний орбітальний коефіцієнт НСМО.

2. На підставі стриманих експериментальних даних по реакції N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з тозилгідразиним встановлено, що у випадку незаміщеного хіноїдного ядра синхронно відбувається процес відновлення однієї молекули хіноніміну з виділенням азоту і 1,2-приєднання тозильної групи до другої молекули хіноніміну.

Вперше спостерігається C^1-C^2 міграція тозильної групи. У випадку 2-галогідпохідних нафтохінонімінів відбувається багатостадійний процес з утворенням α -тозил-4-діаза-1,4-нафтохінону, як кінцевого продукту.

3. В результаті вивчення реакції N-арилсульфоніл-2-арилсульфон-амідо-1,4-бензохінон-4-імінів з ароматичними амінами підтверджено існування їх в орто-пара-хіноїдних формах. Для діхлорзаміщених похідних вперше спостерігається бруто-нуклеофільне заміщення атому хлору на ариламіногрупу в положенні 3 хіноїдного ядра.

4. Вивчення реакції з діалкілфосфітами й триметилсилілдіалкілфосфітами дозволило зробити наступні узагальнення: з триметилсилілдіалкілфосфітами реакція однозначно відбувається по схемі 6,1-приєднання з наступним гідролізом; з діалкілфосфітами реакція N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінон-4-імінів відбувається по схемі 6,1- і 1,2-приєднання; реакція N-арилсульфоніл-1,4-бензохінон-4-імінів відбувається в декілька напрямках: 1,4-, 1,2-, 6,1-, 6,3-приєднання в залежності від наявності замісників в хіноїдному ядрі.

5. В результаті вивчення мас-спектрів різних N-арилсульфонілхінонімінів і продуктів їх реакцій показана значна інформативність мас-спектрометрії в установленні будови хіноїдних сполук.

6. На підставі дослідження кислотно-основних індикаторних властивостей різних N-арилсульфонілхінонімінів запропоновано використовувати досліджені N-арилсульфоніл-2-ароілгідразино-1,4-нафтохінон-4-іміни, що мають найбільшу практичну цінність, як індикатори.

7. Показано, що продукти реакції N-арилсульфонілхінонімінів з діалкілфосфітами й триметилсилілдіалкілфосфітами є перспективними біологічно-активними речовинами, а також багатофункціональними присадками в змащувальних композиціях.

Основні результати викладені в таких публікаціях:

1. Евграфова Н.И., Авдеенко А.П. Реакция N-аренсульфонил-п-хинониминов с ацилгидразинами // XV Украинская республиканская конференция по органической химии. Тезисы докладов. Ужгород. - 1986. - С.250.
2. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И., Мищенко А.И., Беламбри Нур Урида. Взаимодействие N-арил(алкил)сульфонил-2-арил(алкил)сульфонамидо-1,4-бензохинон-4-иминов с хлористым водородом // ЖОрХ. - 1987. - Т.23. - Вып. I. - С.97-100.
3. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И. Реакция N-арилсульфонил-п-нафтохинон-гминов с ацилгидразинами // ЖОрХ. - 1987. - Т.23. - Вып. 5. - С.1060-1063.
4. Авдеенко А.П., Рязанцев В.П., Евграфова Н.И. Реакция N-арилсульфонил-п-хинониминов с триметилсилилдіалкілфосфітами // ЖОХ. - 1987. - Т.57. - Вып.6. - С.1254-1257.
5. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И., Толмачев А.А. О реакции N-арилсульфонилхинониминов с ацилгидразинами // ЖОрХ. - 1990. - Т.26. - Вып.5. - С.1309-1313.
6. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И., Толмачев А.А., Поляков А.Е. Реакция N-арилсульфонил-2-арилсульфонамидо-1,4-бензохинон-4-иминов с ароматическими аминами // ЖОрХ. - 1990. - Т.26. - Вып.8. - С.1751-1757.
7. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И., Крайникова И.Г. Масс-спектры 4-арилсульфонил-1,4-нафтохинон-4-иминов // Сб. Вопросы химии и хим. технологии. Изд-во "Основа" при Харьковском ун-те. - 1990. - Вып.93. - С.33-35.
8. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И., Крайникова И.Г. Масс-спектры 4-арилсульфонил-1,4-бензохинониминов // Сб. Вопросы химии и хим. технологии. Изд-во "Основа" при Харьковском ун-те. - 1990. - Вып.93. - С.28-32.
9. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И. Масс-спектры 2,4-бисарилсульфонил-амидофенолов // Сб. Вопросы химии и хим. технологии. Изд-во "Основа" при Харьковском ун-те. - 1990. - Вып.92. - С.54-60.
10. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И., Семенякова Л.В. Кислотно-основные индикаторы. // Сб. Вопросы химии и хим. технологии. Изд-во "Основа" при Харьковском ун-те. - 1990. - Вып.92. - С.33-37.
11. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И. Масс-спектры N-4-арилсульфонил-2-арилсульфонамидо-1,4-бензохинониминов // Сб. Вопросы химии и хим. технологии. Изд-во "Основа" при Харьковском ун-те. - 1990. - Вып.94. - С.56-59.

161.541

12. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И. Броилгидразино-9,10-фенантрин технології. Изд-во "Основа" при Вип.94. - С.60-62.
13. Евграфова Н.И., Авдеенко А.П. Реакція присоединення N-арилсульфонил-2-арилсульфонамидо-1,4-бензохинониминов // Всесоюзная конференция по химии хинонов и хиноидных соединений. Тезисы докладов. Новосибирск. - 1991. - С.119.
14. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И., Толмачев А.А., Пироженко В.В., Гольдфарб Э.И. О реакции N-арилсульфонил-p-хинониминов с диалкилфосфитами и диалкилтриметилсилилфосфитами // ЖОХ.-1992.-Т.62. - Вип.4. - С.815-821.
15. Евграфова Н.И., Авдеенко А.П. Реакция N-арилсульфонил-1,4-нафтохинон-4-иминов с тозилгидразином // XVI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. Тернопіль. -1992. - С.239.
16. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И. Реакция N-арилсульфонил-2,3-дихлор-1,4-нафтохинон-4-иминов с броилгидразинами и масс-спектры продуктов реакций // Депонирована в Укр.ИНТЭИ 12.10.92. № 1554-Ук92; Библиогр.указатель ВИНТИ, 1993. - № 1. - 6/о 197.
17. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И., Толмачев А.А., Пироженко В.В. Взаимодействие 2-галогидпроизводных N-арилсульфонил-1,4-нафтохинон-4-иминов с тозилгидразином // Сб.Вопросы химии и хим.технологии. Изд-во "Основа" при Харьковском ун-те.-1991.-Вип.96.-С.80-82.
18. Авдеенко А.П., Евграфова Н.И. Реакция N-арилсульфонил-1,4-нафтохинон-4-иминов с тозилгидразином // ЖОХ. - 1992. - Т.28. - Вип.7. - С.1479-1485.

Підписано до друку 28.10.93. Формат 60x90 1/16. Папір друк.№ 2.
Друк офсетний.Умовн.друк.1,0. Облік.-вид.арк. 1,0. Уч.-вид.
арк.0,9. Тир.100 прим. Зам.зл. № 426 Безплатно

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