

ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

№ правах рукопису

ГРІВНЯНА Наталія Михайлівна

ДОСЛІДЖЕННЯ В ГАЛУЗІ ХІНОМОНО-
І ХІНОНДІОКСИМІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ

Спеціальність 02.00.03 – органічна хімія

Автореферат дисертації
на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ

1994

ДВ 30. 742

Дисертація в рукописі

Робота виконана в Донбаській державній машинобудівній академії.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент

Авдєєвко 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 відбується "5" листопада 1994 року о 13³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 053.24.01 Дніпропетровського державного університету за адресою: 320626, м.Дніпропетровськ-10, МСП, пр.Гагаріна, 72, Дніпропетровський державний університет, хімічний факультет, корп. 16, ауд. 204.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Дніпропетровського державного університету.

Аннотування розіслано "19" листопада 1994 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої
ради

Чале Р.В.

ЛНБ ім. В. Стефанюка
АН України

ЛНБ України ім.В.Стефанюка



00756621 (R)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. N-оксизаміні хіноніміни, відомі майже століття. Достатньо досліджена структура хіноноксимів та їх похідних. Однак реакційноздатність, особливо похідних хіноноксимів, практично не вивчалась.

Серед представників хінономо- та хінондіоксимів і їх похідних знайдено представники, відзначені цілими властивостями, наприклад, вулканізаційною активністю. Хінономо- та хінонді кетими, ефіри, солі хінономо- та хінондіоксимів, крім того, виявляють інсектицидну, акарицидну, фунгіцидну активність, деякі представники ацилгідразонів хіноноксимів виявляють цитостатичний та біохімічний ефекти.

Має велике значення синтез нових похідних хінономо- і хінондіоксимів, спектральні дослідження структури, зокрема ПМР, ЯМР ^{13}C та мас-спектрометричні, та вивчення реакційної спроможності на трикладі реакцій галогенування, гідрогалогенування та циклоприєднання для ацилефірів п-хінономо- і -діоксимів. Має також практичне значення дослідження вулканізаційної та пестицидної активності синтезованих сполук.

Мета роботи. Синтез, вивчення будови і реакційної здатності похідних п-хінономо- і -діоксимів, зокрема з хлором, бромом, гідрогалогенами та циклопентадієном. Дослідження вулканізаційної активності в СДД та інсектоакарицидної і фунгібактерицидної активності.

Наукова новина. Синтезован ряд нових похідних хіноноксимів: O-ацилефіри 1,4-бензохінономооксимів, моно-O-ацилефіри 1,4-бензохінондіоксимів, біс-O-ацилефіри 1,4-бензохінондіоксимів гідразони 1,4-хінономооксимів, гідразони O-ацилефірів 1,4-бензохінономооксимів, солі хінономо- і хінондіоксимів. Вивчено спектри ІЧ, ПМР, ЯМР ^{13}C та мас-спектри багатьох вищезазначених сполук.

Вперше вивчено реакцію хлорування O-ацилефірів 1,4-бензохінономооксимів. Запропанована схема реакції, доказана будова продуктів хлорування. Вперше вивчено реакцію бромовання O-ацилефірів 1,4-бензохінономооксимів. Запропанована схема реакції, доказана будова продуктів бромовання. Вперше вивчено реакцію гідрогалогенування O-ацилефірів 1,4-бензохінономооксимів. Запропанована схема реакції, доказана будова продуктів гідрогалогенування. Вперше здійснено циклоприєднання циклопентадієну до O-ацилефірів 1,4-бензохінономооксимів, встановлено структуру аддуктів як 2-ендо ізомерів. Для всіх трьох сполук та продуктів вищезазначених реакцій встановлено просторову конфігурацію.

Практична цінність. Досліджено вулканізаційну активність в СДД солей хінономо- і -діоксимів, моно- і біс-фірів 1,4-бензохінондіоксимів. Знайдено ефективні вулканізуючі агенти. Один із складів гумової суміші впроваджено у виробництво.

Проведено первинний скринінг ряду синтезованих зподук на пестицидну активність. Серед досліджених сполук виявлено ефективні фунгі-бактеріцидні та інсектоакарицидні препарати.

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

Публікації. По матеріалам дисертації опубліковано 14 наукових праць, з тому числі: 1 статті, 8 депонованих рукописів та тези двох доповідей на конференціях.

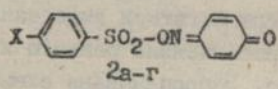
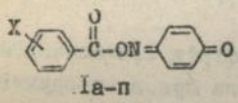
Місяг роботи. Дисертація викладена на 171 сторінці друкованого тексту, складається зі вступу, 6 глав, висновків, списку літератури з 188 джерел та додатку, містить 35 малюнків, 55 таблиць.

ЗМІСТ РОБОТИ

I. Синтез похідних хінонмоно- та -діоксимів

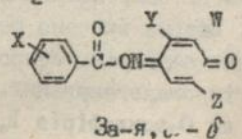
Хінонмоно- та -діоксими і їх похідні відносяться до класу N-оксизамішених хінонімінів. Присутність кисню в складі замісника біля атома азоту хіноніміна викликає значні зміни у реакційноздатності хіноноксимів у порівнянні з хінонімінами.

В зв'язку з приведеною метою нашого дослідження синтезовано наступні похідні хінонмоно- та -діоксимів: O-ацилфіри I,4 бензох.нонмонооксимів (1-3), моно-O-ацилефіри I,4-бензохінондіоксимів (4,5), біс-O-ацилефіри I,4-бензохінондіоксимів (6,7), гідразони I,4 бензохінонмонооксима (8), гідразони O-ацилефірів I,4-бензохінонмонооксима (9), I,4-бензохінондіоксими (10), I,4-дінітробензоли (II) і солі хінонмоно- та -діоксимів (I2-I7).

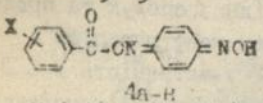


- X = H (а), -CH₃ (б), 4-СF (в), 3-СF (г), 2-СF (д), 2,4-(СF)₂ (е), 4-Вr (ж), 2-Вr (з), 4-І (и), 4-Ф (к), 4-NO₂ (л), 3-NO₂ (м), 2-NO₂ (н), 3,5-(NO₂)₂ (о), 3,4,5-(СН₃)₃ (п)

- X = H (а), 4-СН₃ (б), 4-СF (в), 4-NO₂ (г)

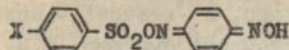


- X = H (а, в, с, ш, л), 4-СН₃ (б, и, ., γ), 4-СF (я, к, у, δ), 4-Вr (г, м), 2-Вr (л, н, х), 4-Ф (е, о, в, я), 4-NO₂ (ж, р, и, в, з, я), 2-СF (я, ф), 4-І (п), 2,4-(NO₂)₂ (ч), 3-NO₂ (б), 3,4,5-(СН₃)₃ (м)



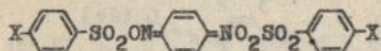
- X = H (а), 4-СН₃ (б), 4-СF (в), 3-СF (г), 2-СF (д), 2,4-(СF)₂ (е), 4-Вr (ж), 2-Вr (з), 4-І (и)

4-CN (к), 4-NO₂ (л), 3-NO₂ (м),
2-NO₂ (н)



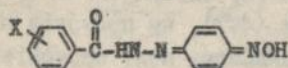
5a-b

X = H (а), 4-CH₃ (б), 4-Cl (в)



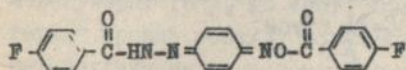
7a-b

X = H (а), 4-CH₃ (б), 4-Cl (в)

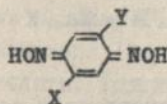


8a-e

X = H (а), 4-Cl (г), 3-Cl (в),
3,4-(Cl)₂ (г), 2-Br (д), 4-NO₂ (е)

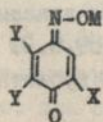


9л

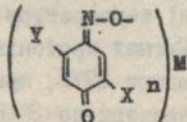


10a-г

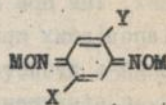
X = H (а,б), Cl₃ (в), CH(CH₃)₂ (г); X = H (а,б), CH₃ (г), CH(CH₃)₂ (г);
Y = H (а), CH₃ (б-г)



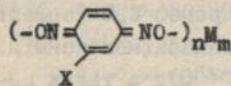
12a-н



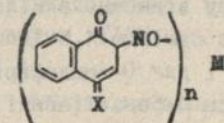
13a-о



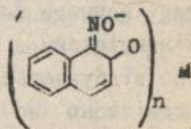
14a-д



15a-д

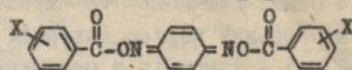


16a-и



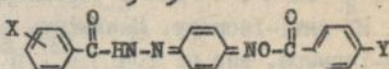
17a-е

Y = H (а-р, в, я, α-δ), CH₃ (а-ж,
с-э); Z = H (а-ж) CH₃ (з-ш),
Cl(CH₃)₂ (щ-э), C(CH₃)₃ (ю, я, α-δ);
W = H (а-э), C(CH₃)₃ (ю, я, α-δ)



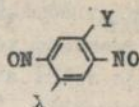
6a-н

X = H (з), 4-CH₃ (б), 4-Cl (в),
3-Cl (г), 2,4-(Cl)₂ (д), 4-Br (е),
2-Br (ж), 4-F (з), 4-NO₂ (и), 3-NO₂
(к), 3-NO₂ (л), 4-CN (м),
3,4,5-(CH₃)₃ (н)



9a-к, м

X = H (а, ж, з, и, м), 4-Cl (б), 2-Cl
(в, к), 2-Br (г), 4-NO₂ (д), 2-OH (е)
Y = H (а-е), 4-CH₃ (ж), 4-Cl (з),
4-F (и, к), 4-NO₂ (м)

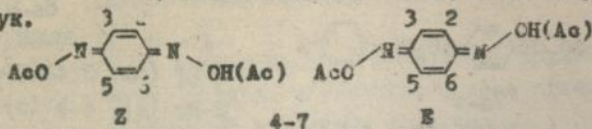


11a-г

Y = H (а), CH₃ (б-г)

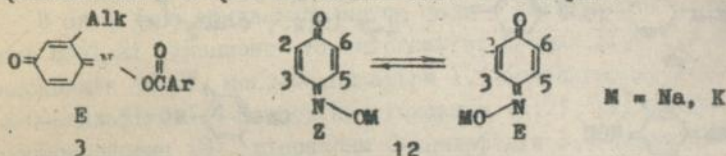
Будова синтезованих сполук доведена за допомогою даних елементного аналізу, вивченням спектрів ІЧ, ПМР, ЯМР ^{13}C . Спектри ПМР и ЯМР ^{13}C , мас-спектри впеі ле досліджено для ряду сполук (I-II).

За даними спектрів ПМР, ЯМР ^{13}C встановлено, що вивчені О-ацилєфіри I,4-бензохінонмоно- та -діоксимів представлені сумішшю Z,E-ізомерів. Високий бар'єр інверсії атома азоту О-замішених похідних хінонмоно- та -діоксимів є перешкодою процесу ізомеризації у розчинях досліджуємих сполук.



Спектральні дані ПМР свідчать про магнітну еквівалентність протонів H^2 , H^3 та H^5 , H^6 для сі-ізомеру сполук (4-7), чи протонів H^2 , H^5 та H^3 , H^6 анти-ізомеру. Наявність в більш сильному полі протонів H^2 , H^3 син-ізомера, або протонів H^3 , H^5 анти-ізомера свідчить про їх розташування в анти-положітї відносно замішених біля імінного атома азоту.

Алкїлзамішені у хіноїдному ядрі О-ацилєфіри I,4 бензохінонмонооксиму (3) існують лише у вигляді анти-ізомеру, коли алкїльний замішник розташований в орто-положенні біля C=N групи.



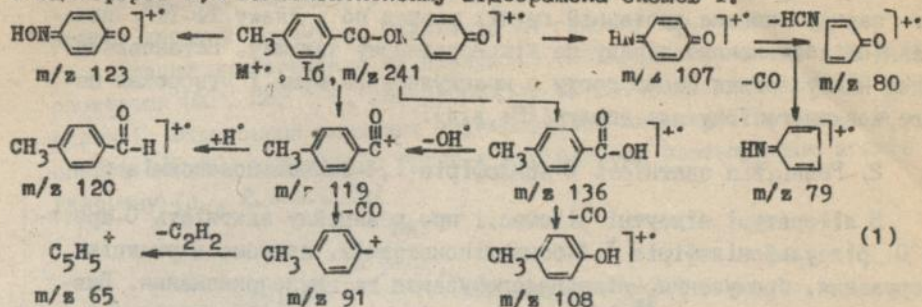
Проте наява процесів Z,E-ізомеризації встановлена у розчинах солей (12), які не мають алкїльних замішників у хіноїдному ядрі. Про ізомеризацію процесу свідчить уширення сигналів протонів у спектрах ПМР даних сполук, а також зміни в спектрах ПМР при температурних дослідженнях. Так при підвищенні температури відбувається зливання сигналів відповідних протонів. Сигнал протонів H^2 , H^5 (5.89-6.09 м.ч.), розщеплений в дублет дублетів при 297K, приймає вигляд дублета при 5.97 м.ч. з підвищенням температури до 300K.

Солі алкїлзамішених у хіноїдному ядрі хінонмонооксимів присутні в вигляді єдиного E-ізомеру відносно алкїльного замішника. Солі хінондіоксимів (14) є сумішшю Z,E-ізомерів. Процес Z,E-ізомеризації не відбувається, як і для О-ацилєфірів I,4-бензохінонмоноксимів.

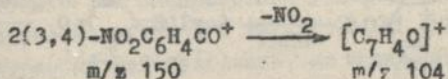
досліджено мас-спектри п-бензохінондіоксимів (10), а також відповідних хінонмоно- та -діоксимів (1-9). Встановлено, що заміна атома кисню хінона на одну чи дві оксимні групи суттєвим чином впливає на поведінку хіноїдних сполук в умовах зняття мас-спектру. Жоден з відомих напрямків розпаду молекулярного іону, характерних для п-хінон- таких як: послідовне елемінування двох молекул CO з утворенням

відповідних перегрупованих іонів, розщеплення молекули "пополам", елімінування ацетилену не відбувається. Для вивчених сполук не зафіксовано утворення іонів $[M+2]^+$.

Найбільш характерна картина фрагментації молекулярного іону О-ацилефірів 1,4-бензохіноноксиму відрізняється відображена схемою I.



В мас-спектрах сполук (I 2,4-7) присутні малоінтенсивні піки молекулярних іонів, що свідчить про низьку стійкість молекул цих сполук до електронного удару у протилежність хінонам, які мають стабільні молекулярні іони, що часто домінують в мас-спектрах. Найбільш характерний процес розпаду молекулярного іону ефірів хіноноксиму зумовлено гетеролітичним розривом зв'язку C-O (для сполук 1), або S-O (для сполук 2) з локалізацією позитивного заряду на ArCO групі. Можливий також розрив зв'язку N-O з протонуванням обох фрагментів, в результаті чого з'являються іони п-хінонмоноіміну с m/z 107 і відповідної ароматичної кислоти. Фрагментація іона $[ArCOOH]^+$ відповідає літературним даним. Розпад іонів $ArCO^+$ в більшості супроводжується зиком молекули CO з подальшим елімінуванням C_2H_2 . Для $ArCO^+$ з однієї нітрогрупою (I л, м, н) характерне її елімінування



Для сполуки (Io) з двома нітрогрупами елімінування молекули CO відсутнє, але спостерігається послідовний відрив двох молекул NO_2 .

Для моно- та біс-О-ацилефірів 1,4-бензохінондіоксиму у картині фрагментації молекулярного іону додаються шляхи розпаду, зв'язані з наявію незаміщеної ефірної групи =NOH, або з другою О-ацилефірною групою =NOAc відповідно.

Вивчено мас-спектри 1,4-бензохінондіоксиму (Io) і 1,1-дінитро-зобензолів (II), які є проміжними частками як іон-радикали у картині фрагментації всіх раніше досліджених сполук. Виявлено, що молекулярні іони сполук (Io, II) надзвичайно стійкі до електронного удару - їх піки є максимальними в мас-спектрах як при 72, так і при 70 еВ.

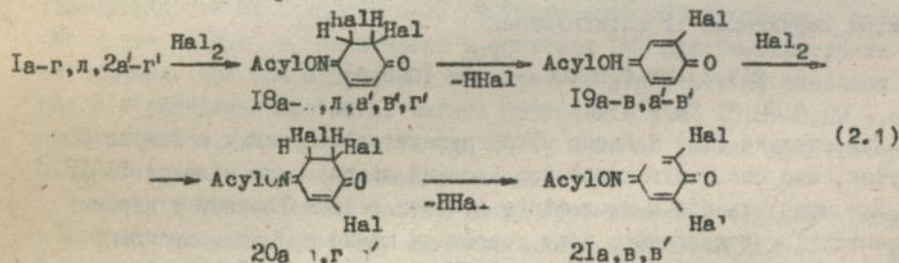
Нами були досліджені також мас-спектри ароілгідразонів I,4-бензохінонооксиму (8). Як і у випадку сполук (I,2,4-7) молекулярні іони ароілгідразонів I,4-бензохінонооксиму не стійкі до електронного удару. Найбільш характерними процесами розпаду молекулярного іона є: гетеролітичний розрив по зв'язку C-N з локалізацією позитивного заряду лише на ароільній групі; розпад по зв'язку N-N з локалізацією позитивного заряду на кінооксिमному залишку. Встановлено також наяву чикида атома азоту з молекулярного іона і утворення перегрупованного іону для сполук (2a,в,д).

2. Реакційна здатність O-ацилефірів I,4-бензохіноноксимів

В літературі відсутні відомості про реакційну здатність O-ароїл та O-рілсульфонілефірів I,4-бензохіноноксимів, зокрема в реакціях хлорування, бромовання, гідрогалогенування та циклоприсоединення. Вивчення цих реакцій для N-оксипохідних кінонімінів викликає інтерес в зв'язку з тим, що їх поведінка у даних реакціях (особливо при гідрогалогенуванні) має значні особливості у порівненні з реакційноздатністю N-заміщених кінонімінів.

2.1. Галогенування O-ацилефірів I,4-бензохінономоно- та -діоксимів

Реакція галогенування (хлорування, бромовання) сполук (I,2) протікає по схемі приєднання молекули галогену до подвійного кіноїдного зв'язку з утворенням дігалогензаміщеної циклогексенової сполуки (18) та наступним елімуванням від неї галогеноводню, внаслідок чого утворюється моногалогензаміщений у кіноїдному ядрі O-ацилефір I,4-бензохінонооксиму (19) (схема 2.1).



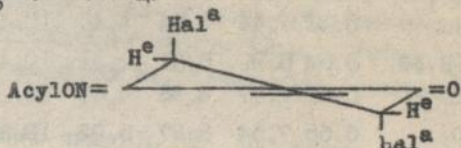
Acyl = C₆H₅CO (Ia), 4-CH₃C₆H₄CO (Iб), 4-CF₃C₆H₄CO (Iв'), 3-ClC₆H₄CO (Iг), 4-NO₂C₆H₄CO (Iл), C₆H₅SO₂ (2a'), 4-CH₃C₆H₄SO₂ (2б'), 4-ClC₆H₄SO₂ (2в'), 4-NO₂C₆H₄SO₂ (2г').

Процес галогенування продовжується приєднанням другої молекули галогену до кіноїдної сполуки (19) з утворенням тригалогензаміщеної циклогексенової структури (20). Максимально галогенований продукт

хіноїдної будови (21) містить в ядрі 2 атома галогену. На різницю від 0-ацилєфірів 1,4-бензохіноноксимів N-арілсульфоніл-1,4-бензохінон-моноїмінна максимально галогенованою сполукою мають 4-арілсульфоніл-іміно-2,3,5,6,6-гексахлор-2-циклогексен-1-они, бромовання закінчується утворенням пентабромзаміщеного продукту.

У випадку 0-ацилєфірів 1,4-бензохінонмонооксимів (1,2) розміри атомів хлору чи броду не впливають на глибину галогенування.

Будова циклогексенових сполук (18,20) однозначно підтверджена спектрами ПМР, ЯМР ^{13}C , гомо (COSY)-, та гетероядерної (HETCOR) кореляції. Віднесення констант спин-спинової взаємодії протонів H^b , H^c сполук (18,20) характерно транс-діаксіальному розташуванню атомів галогену (J_{56} 2.7-3.0 Гц)

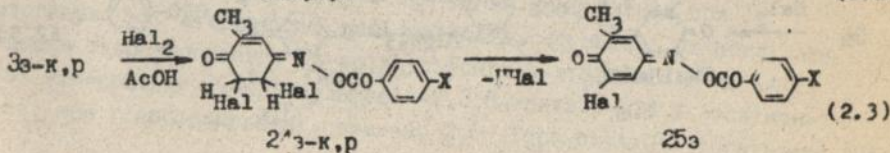
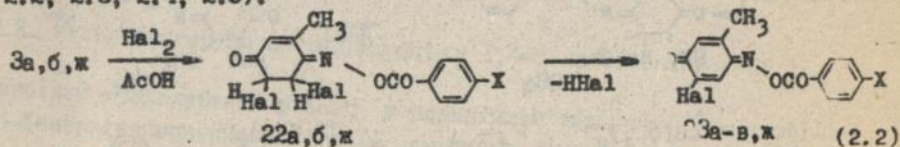


Відщеплення галогеноводню від 2- чи 3-галогензаміщених циклогексенових сполук (18,20) відбувається стереоселективно з утворенням хіноїдних структур з атомом (чи атомами) галогену в орто-положенні до С=О групи.

Структурні особливості 0-ацилєфірів 1,4-бензохіноноксимів та продуктів їх галогенування обумовлюють можливість існування їх у вигляді двох Z,E-ізомерів. На основі даних спектрів ПМР ідентифіковано Z,E-ізомери сполук 5,6-діхлор-2-циклогексен-1,4-діон-4-(0-ацил-оксимів) та 5,6-дібром-2-циклогексен-1,4-діон-4-(0-ацил-оксимів) (18) (табл.1).

Галогенування алкілзаміщених у хіноїдному ядрі 0-ацилєфірів хінонмонооксимів (3) завершується утворенням стійких дігалогензаміщених циклогексенових сполук (22,24,26,28,30).

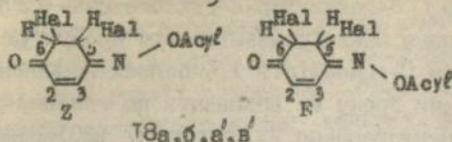
Спектральні дані свідчать, що приєднання атомів галогену здійснюється по незаміщеному подвійному зв'язку хіноїдного ядра (схеми 2.2, 2.3, 2.4, 2.5).



Таблиця І

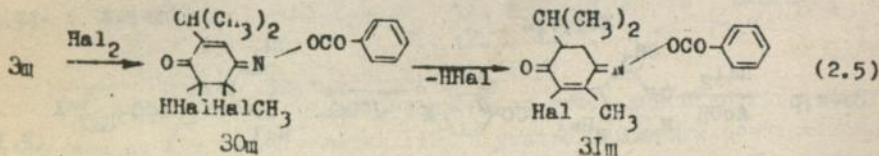
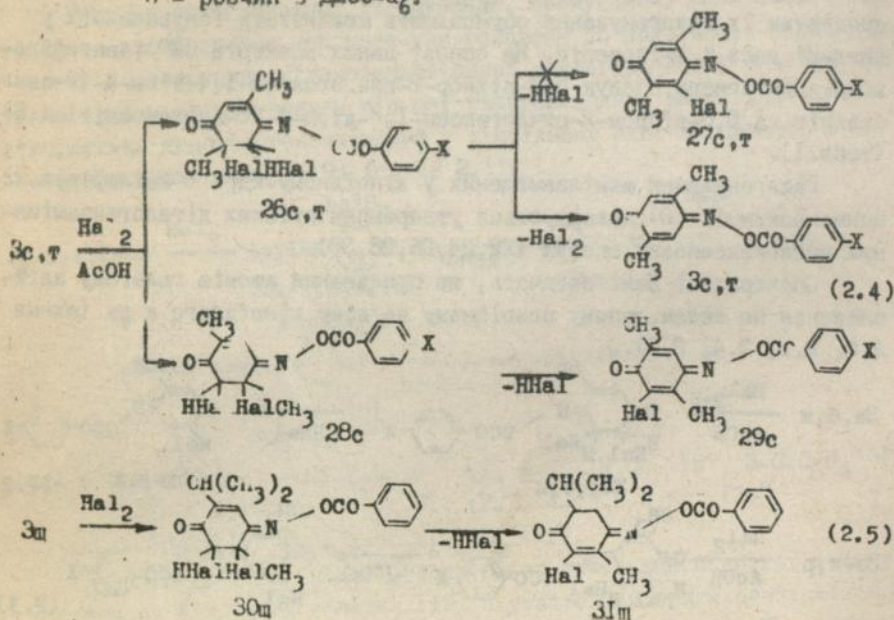
Хімічні зсуви (δ , м.ч.) і константи спин-спінової взаємодії (J , Гц) протонів циклогексенового фрагменту сполук (ІВ)

(розчин в $CDCl_3$, від ТМС)



№ сполуки	Структура	Acyl	Хімічний зсув, δ , м.ч.				KCCB, J , Гц			
			H ^{2a)}	H ^{3a)}	H ^{5a)}	H ^{6a)}	J ₂₃	J ₂₆	J ₃₅	J ₅₆
18a	Z	4-ClC ₆ H ₄ CO	6.39	6.97	5.47	4.36	10.5	1.2	1.7	2.7
	E		6.33	7.44	4.94	4.45	10.4	1.4	2.0	2.8
18б	Z	3-ClC ₆ H ₄ CO	6.64	6.96	5.51	4.41	10.4	1.2	1.8	2.8
	E		6.62	7.47	4.96	4.49	10.5	1.3	1.8	3.0
18a'	Z ^{б)}	C ₆ H ₅ SO ₂	6.68	7.54	6.37	5.02	10.5	1.5	1.8	2.7
	E		6.62	8.06	5.89	5.22	10.5	1.5	2.1	3.0
18в'	Z	4-ClC ₆ H ₄ SO ₂	6.36	6.92	5.53	4.55	10.4	1.4	1.6	2.8
	E		6.33	7.39	5.07	4.62	10.6	1.6	2.0	2.8

Примітка: а - сигнали проявляються у вигляді дублетів;
б - розчин в ДМСО-d₆.

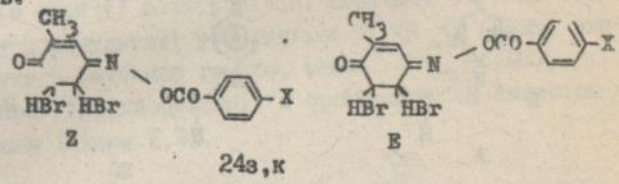


Дегідрогалогенування сполуч (22,24,28,30) в умовах галогенування практично не відбувається [зафіксовано лише при хлоруванні вихідного (3а)]. Атом галогену у моногалоген- моно(ді)алкілзаміщених хіноїдних сполуках (23,25,29,31) розташований виключно в орто-положенні до С=О групи хіноїдного ядра.

При бромованні вихідних (3с,г) - 2,5-діалкілзаміщених у хіноїдному ядрі приєднання атома броду можливе по подвійному зв'язку $C^2=C^3$ [сполуки (26с,т)], або по подвійному зв'язку $C^5=C^6$ [сполука (28с)]. При хлоруванні відповідних вихідних (3с-у) виявлено лише продукт з будовою, аналогічною бромованим сполукам (23с,т).

Відщеплення галогеноводню принципово не можливе для сполук (26с,т). В умовах реакції дегідрогалогенування для бромованих сполук 3,6-діметил-5,6-дібром-2-циклогексен-1,4-діон-(0-ацил)оксимів (26с,т) виявлено утворення вихідних сполук (3с,г), тобто відбулось відщеплення замість HBr молекули Br_2 (аналогічні літературні відомості відсутні).

На основі даних спектрів ПМГ, двовірних спектрів гомодерної кореляції (JOSY) для сполук (24) було встановлено їх існування як суміші Z,E-ізомерів.



Моно(ді)алкілзаміщені галогеновані сполуки циклогексенової (22, 26,28,30), чи хіноїдної (23,29,31) будови, коли алкільна група розташована в орто-положенні до групи С=N хіноїдного ядра, існують у вигляді єдиного E-ізомеру відносно цього алкільного замісника, що обумовлено стеричною перешкодою для реалізації ізомера протилежної Z-конфігурації.

Моло-, біс-0-ацилефіри I,4-бензохінонідооксимів (4,6),гідразони I,4-бензохінонімонооксима (8) в реакцію з хлором та бромом не вступають.

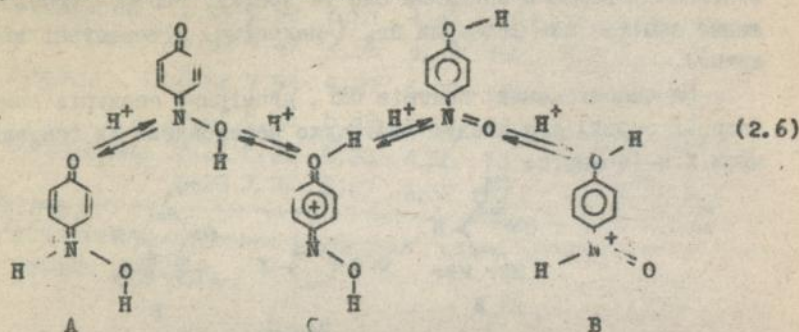
2.2. Гідрогалогенування 0-ацилефірів I,4-бензохінонімонооксимів

Найбільш проявляється різниця у реакційній здатності 0-ацилефірів I,4-бензохінонімонооксимів та N-заміщених хінон лінів при їх гідрогалогенуванні. Літературні дані свідчать, що внаслідок послідовних процесів гідрохлорування N-арілсульфоніл-п-хінонімінів та їх окислення утворюються N-арілсульфоніл-2,3,6-трихлор-I,4-бензохінонімоноіміни, при гідробромованні отримано 2,6-дібромпохідні хінонімінів.

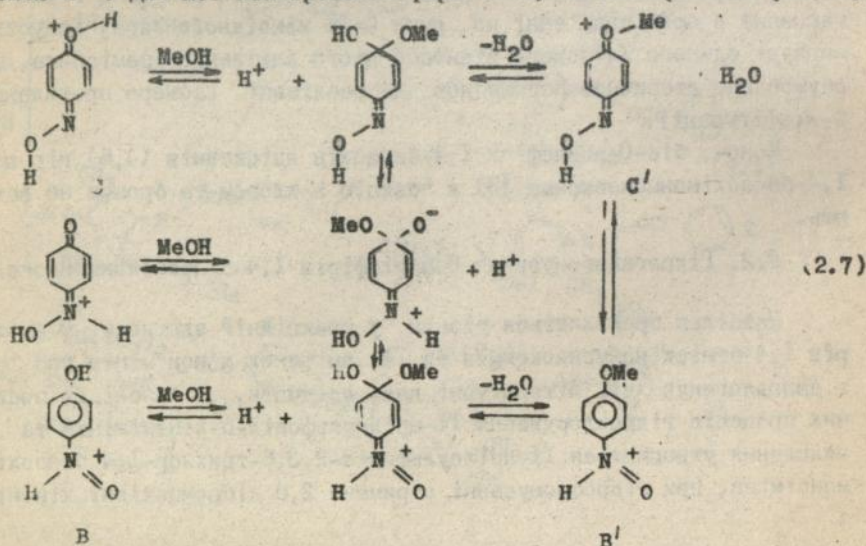
Відносно *O*-ацилефірів 1,4-бензохіноноксимів нами встановлено, що головну роль у ході реакційного процесу відіграє розчинник.

При проведенні гідрохлорування сполук (I) в середовищі алкалоїдів на першому ступені реакції відбувається переестерифікація *O*-ацилефірів 1,4-бензохінонмонооксимів по механізму S_N1 з утворенням бензохінонмонооксиму. Далі галогеноводород реагує з бензохінонмонооксимом, який в середовищі алкалоїдів протонується. Протонувана тріоміжна частка алкоксилується, після чого послідовно відбувається введення атомів галогену в бензольне ядро.

Завдяки наявності таутомерних перетворень *p*-нітрософенол-*p*-хінонмонооксим, згідно з літературними даними, можливо допустити три проміжних протонуваних частки, виникаючих за схемою (2.6).



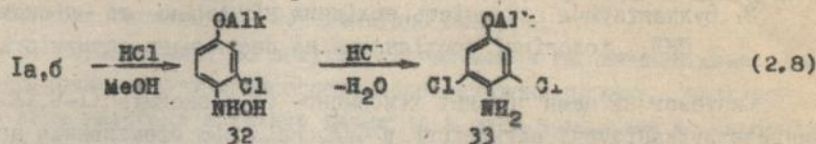
Метоксилування кожного іону (А, С, В) може бути представлено схемою 2.7. Для метоксилуваних форм (С'), (В') теоретичні розрахунки



ки енергетичного стану іонів свідчать про зміщення рівноваги в напрямку структури (B').

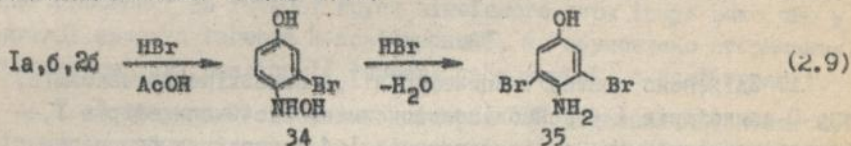


В результаті приєднання першої молекули HCl до *p*-хінонімонооксиму отримано 2-хлор-4-алкоксиарілгідроксиамін (32). Далі відбувається приєднання другої молекули HCl з утворенням 2,6-діхлор-4-алкоксиаріл-аміна (33) (схема 2.8). Була сполучена (32,33) доказана спектрами ПМР, ІЧ, даними елементного аналізу.



Бромзаміщені сполуки в результаті реакції гідробромування отримано при проведенні процесу в оцтовій кислоті; перший етап реакції вихідних (1,2) є ацилювання оцтової кислоти по механізму S_N1 . За літературними даними карбонові кислоти можуть вступати в реакцію обміну зі складними ефірами. Реакція оборотна. Для зсуву рівноваги у напрямку продуктів реакції електрофільні реагенти повинні бути ефірами енолів, так як в результаті утворюється кетон. (В нашому випадку з'являється сполука з кетонною групою, тобто $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$).

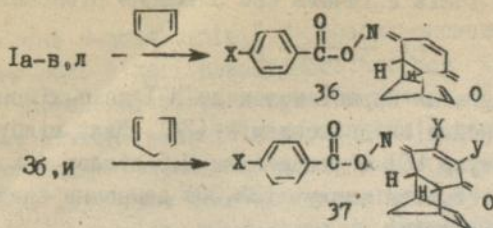
Далі, як і при гідрохлоруванні, з бромоводневою кислотою реагує бензохінонімонооксим (схема 2.9).



Внаслідок приєднання першої молекули HBr отримано 3-бром-4-гідроксиамінофенол (34). Кінцевий дібромзаміщений продукт є 3,5-дібром-4-амінофенол (35).

... 3. Реакція *O*-ацилефірів 1,4-бензохінонімонооксимів з циклопентадієном

Літературні дані свідчать, що похідні *p*-хінонімінів є активними дієн філами. Внаслідок проведеної неми реакції при доприєднанні з 1-циклопентадієном отримано трицикло[2.1.0^{2,7}]ундека-4,9-єн-3,6-діон-6-(*O*-ацилоксими) (36,37). За допомогою даних ПМР ¹³C, ПМР відносно тримані сполуки до структур (Z)-ендо конфігурації (схема 2.10).



(2.10)

3. Вулканізуюча активність похідних хінонмоно- та -діоксимів в СКД. Біологічні дослідження на пестицидну активність

Синтезовані нами похідні хінонмоно- та -діоксимів (I-9, I2-I7) виявили вулканізуючу активність в СКД. Найбільш ефективними агентами показали себе моно-О-ацилефіри I,4-бензохінондіоксиму. Дослідження вулканізуючої активності проведено спільно з кафедрою технології еластомерів Дніпропетровського державного хіміко-технологічного університету. Один із складів гумової суміші з біс-О-ацилефіром-I,4-бензохінондіоксиму упродовжено на підприємстві "Бунакс-Балтік-Сервіс".

Внаслідок первинного скринінгу сполук (I-I7) на інсектоакарицидну та фунгіобактерицидну активність найбільш ефективними пестицидами показали себе біс-О-ацилефіри I,4-бензохінондіоксиму та солі хінонмоно- і -діоксимів.

Висновки

1. Здійснено синтез О-ацилефірів I,4-бензохінонмонооксимів, моно-О-ацилефірів I,4-бензохінондіоксимів, біс-О-ацилефірів I,4-бензохінондіоксимів, арилгідразонів I,4-бензохінонмонооксима, арилгідразонів О-ацилефірів I,4-бензохінонмонооксима, солей хінонмоно- та -діоксимів, I,4-бензохінондіоксимів та I,4-нітрозобензолів. Більша частина сполук синтезована вперше.

2. На основі вивчення спектрів ПМР, ЯМР ¹³C доказана просторова конфігурація ряду синтезованих сполук. Вперше досліджено мас-спектри ефірів I,4-бензохінонмоно- та -діоксимів, гідразонів I,4-бензохінонмонооксима, I,4-бензохінондіоксимів та I,4-нітрозобензолів, внаслідок чого запропановано шляхи фрагментації молекулярно та деяких проміжних іонів.

3. В результаті вивчення реакції галогенування О-ацилефірів I,4-бензохінонмонооксимів доведено, що хлорування та бромовання відбувається шляхом приспання I₂ - відщеплення HNaI.

Приєднання молекул галогену алкілзаміщених у хіноїдному ядрі *O*-ацилефірів 1,4-бензохіноноксимів здійснюється по незаміщеному подвійно: у зв'язку хіноїдного ядра з утворенням стійкої циклогексенової структури.

4. Максимально галогенованим продуктом хіноїдної будови для незаміщених у хіноїдному ядрі ефірів 1,4-бензохіноноксимів є дігалогідна сполука, для алкілзаміщених у хіноїдному ядрі *O*-ацилефірів 1,4-бензохіноноксимів – моногалогідне похідне.

5. Встановлено, що дегідрогалогенування галогензаміщених циклогексенових сполук є високостереоселективний процес, наслідком якого атом галогену елімінує виключно з мета-положення до карбонільної групи.

6. На підставі вивчення спектрів ПМГ, ЯМР ^{13}C *O*-ацилефірів 1,4-бензохіноноксимів, моно- та біс-*O*-ацилефірів 1,4-бензохінондіоксимів, продуктів галогенування *O*-ацилефірів 1,4-бензохіноноксимів встановлено, що ряд вище перелічених сполук існує у вигляді суміші *Z*,*E*-ізомерів, або у вигляді єдиного ізомеру. Процес *Z*,*E*-ізомеризації не відбувається, що свідчить про високий бар'єр інверсії атому азоту *O*-ацилефірів хіноноксимів та продуктів їх реакцій.

O-ацилефіри 1,4-бензохіноноксимів з алкілними замісниками в орто-положенні до імінної групи хіноїдного ядра існують виключно у вигляді єдиного ізомера *E*-конфігурації, що обумовлено стеричними перешкодами для реалізації ізомера протилежної *Z*-конфігурації.

7. В результаті вивчення спектрів ПМР доказана наявність *Z*,*E*-ізомеризаційних процесів у речовинах Na, K солей хіноноксимів. Солі хіноноксимів з алкілними замісниками в хіноїдному ядрі існують в єдиній ізомерній *E*-конфігурації відносно алкільного замісника. Li, Na солі хінондіоксимів є сумішшю *Z*,*E*-ізомерів.

8. На основі вивчення реакції гідрогалогенування *O*-ацилефірів 1,4-бензохіноноксима доведена її суттєва різниця від гідрогалогенування *N*-заміщених хінонімінів, для яких гідрогалогенування перебігає по загальній відомій схемі 1,4-приєднання з орієнтацією галогену в орто-положенні до карбонільної групи. Доказано, що при гідрогалогенуванні *O*-ацилефірів 1,4-бензохіноноксимів речовини приймає активну участь в процесі реакції: в алканолах відбувається на першому ступені реакції гідрогалогенування печететифікація ефіру 1,4-бензохіноноксима по механізму S_{Nu} в оцтовій кислоті, мо-

ливо, перебуває в процесі лігування оцтової кислоти, по механізмі $S_{Nu} 1$, внаслідок одного чи другого процесів утворюється п-хінонмонооксим, який далі реагує по схемі I, 4-приєднання (з попереднім алкоксилуванням у в'язку алканолів). На підставі даних ПМР доведено, що продуктом реакції гідрохлорування в алканолах є 2,6-діхлор-4-алкозіларіамін, реакції гідробромування в оцтовій кислоті - 3,5-дібром-4-аріларіамін.

9. Дослідження реакції O-ацилефірів I,4-бензохінонноксимів з циклопентадієном показало, що продуктом є трицикло [6.2.1.0^{2,7}]-ундека-4,9-дієн-3,6-дієн-6-(O-ацилоксим) (Z)-ендо конфігурації.

10. В силу функціональних особливостей (неможливість відновлення в умовах вивчаємих реакцій) O-ацилефіри I,4-бензохінондіоксима в реакції хлорування, бромовання, гідрогалогенування не вступають. Вплив двох O-ацилефірних груп на реакційноздатність кіноїдного подвійного зв'язку має слідком неможливість реакції циклоприєднання для даних сполук.

11. Вивчено вулканізаційну активність в СКД ефірів п-хінондіоксимів, та і Zn солей хінонмоно- і -діоксимів. Показана ефективність як вулканізаційних агентів в СКД O-ацилефірів п-хінондіоксимів. Один із складів гумовою сумішшю з біс-O-ацилефіром-I,4-бензохінондіоксима впроваджено у виробництво високовольтної гуми на підприємстві "Бунакс-Балтік-Сервіс".

12. Вивчено пестицидну активність O-ацилефірів I,4-бензохінонноксимів, моно-O-ацилефірів I,4-бензохінондіоксимів, біс-O-ацилефірів I,4-бензохінондіоксимів, ідразонів I,4-бензохінонмонооксима, Li, Na, K, Cs, Zn, Al солі хінонмоно- і -діоксимів. Показано наявність інсектоакарицидної і бактеріцидної активності.

Основні результати дисертації викладено в таких публікаціях:

1. Авценко А.П., Глиничая Н.М., Пирожко В.В. Хлорирование и бромирование O-ациловых эфиров I,4-бензохинонмоно- и -диоксимов // ЖОрХ. 1993. Т.29. Вып.7. С.102-1411.

2. Авценко А.П., Глиничая Н.М. Масс спектры O-ацилефиров п-хинонмонооксимов // А. Вопросы химии и хим. технологии. Изд. "Основа" при Харьковском ун-те. 1992. Вып.97. С.8-12.

3. Авдеенко А.П., Глиняная Н.М. Масс-спектры моно-О-ацил-эфиров п-хинондиоксимог // Сб. Вопросы химии и хим. технологии. Изд. "Основа" при Харьковском ун-те. 1992. Вып.97. С.13-18.
4. Авдеенко А.П., Глиняная Н.М. Действие хлора на 1,4-бензохинондиоксими и масс-спектры 1,4-динитрозобензолов // Депонир. в УкрИНТЭИ 2.10.92. № 1557-Ук 92; библиогр. указатель ВИНТИ. 1993. № 1, б/о 200.
5. Авдеенко А.П., Глиняная Н.М., Гриб С.К., Парасюк Т.Д., Проторчук Е.А., Емлина Л.Г. Пестицидные свойства некоторых производных хиномоно- и -диоксимог // Депонир. в ГНУ Украины. 18.10.93. № 2038-Ук 93.
6. Авдеенко А.П., Глиняная Н.М. Масс-спектры ариодигидразонов 1,4-хинонмонооксима // Депонир. в УкрИНТЭИ 14.12.92. № 1935-Ук 92; Библиогр. указатель ВИНТИ. 1993. № 5, б/с 498.
7. Авдеенко А.П., Глиняная Н.М., Проженко Г.В. Хлорирование и бромирование О-ацил эфиров 1,4-бензохинонмоно- и -диоксими // Депонир. в УкрИНТЭИ 14.12.92. № 1939-Ук 92; библиогр. указатель ВИНТИ. 1993. № 3, б/о 502.
8. Авдеенко А.П., Глиняная Н.М. Масс-спектры 1,4-бензохинондиоксимог // Депонир. в УкрИНТЭИ 14.12.92. № 1939-Ук 92; Библиогр. указатель ВИНТИ. 1993. № 3, б/о 497.
9. Авдеенко А.П., Глиняная Н.М. Масс-спектры бис-О-ацил эфиров п-хинондиоксимог // Депонир. в УкрИНТЭИ 29.12.92. № 2075-Ук 92; Библиогр. указатель ВИНТИ. 1993. № 4, б/о 202.
10. Авдеенко А.П., Глиняная Н.М. Масс-спектры О-ацилэфиров п-хинонмонооксимог // Депонир. в УкрИНТЭИ 29.12.92. № 2079-Ук 92; Библиогр. указатель ВИНТИ. 1993. № 4, б/о 206.
11. Авдеенко А.П., Глиняная Н.М. Масс-спектры моно-О-ацил-эфиров п-хинондиоксимог // Депонир. в УкрИНТЭИ 29.12.92. № 2080-Ук 92; Библиогр. указатель ВИНТИ. 1993. № 4, б/о 207.
12. Авдеенко А.П., Глиняная Н.М., Калиниченко В.Н. Силихинонмоно- и хинондиоксимог. Синтез и вулканизационная активность в СКП // Каучук и резина. 1994. № 3. С.15-24.
13. Глиняная Н.М., Авдеенко А.П. Масс-спектры хинонмонооксимог и п-хинондиоксимог // Вестник международной конференции по химии моно- и хиноидных соединений. Красноярск. 1991. Т.1. С.117-118. Новосибирск. 1991. С.117.

14. Глиняная Н.М., Адаенко А.Л. Хлорирование и бромирование
дифоро хиноноксимог // XVI Українська конференція з органічної
хімії. Тези доповідей. Тернопіль. 1992. С.237.

СНТ.08 АА

Підписано до друку 14.12.93. Формат 60х90/16. Папір
друк. № 2. Друк с'єсетний. Умовн. друк. арк. 1.25. Облік-вид.
арк. 1,25. Уч.-вид.арк. 0,91. Тир.100 прим. Замовл.№ 133
Безплатно

Надруковано в дільниці оперативної поліграфії Донбаської
державної машинобудівної академії, 343913, м.Краматорськ-13,
вул.Шкадінова,76.

458478

AB 30.742