

6. *Copeland R. A. B., Day A. R.* The preparation and reactions of 2-benzimidazolecarboxylic acid and 2-benzimidazoleacetic acid.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, N 6, p. 1072.—1075.
7. *Ozegowski W., Krebs D.* Aminosäureantagonisten. IV. Versuche zur Darstellung von [1-Methyl-5-bis-(β-chloräthyl)-amino-benzimidazolyl-(2)]-essigsäure.—*J. prakt. Chem.*, 1965, **29**, N 1/2, S. 18—25.
8. *Sawlewicz J., Milczarska B., Manowska W.* Reactions of cyanomethylbenzimidazoles. Pt II. Reaction of cyanomethylbenzimidazoles with aldehydes, methylketones and nitroso compounds.—*Pol. J. Pharmacol. Pharm.*, 1975, **27**, N 1, p. 187—201.
9. *Захс Э. Р., Субботина М. А., Ельцов А. В.* Продукты взаимодействия производных бензимидазола с 2-хлор-3,5-динитропиридином.—*Журн. орган. химии*, 1979, **15**, № 1, с. 200—206.
10. *Color and constitution. X. Absorption of the merocyanines* / L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague et al.—*Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, N 11, p. 5332—5350.
11. *Киприанов А. И., Петрунькин В. Е.* Спектры поглощения цианиновых красителей в ультрафиолетовой области.—*Журн. общ. химии*, 1940, **10**, № 7, с. 620—628.
12. *Color and constitution. VII. Interpretation of absorption of dyes containing heterocyclic nuclei of different basicities* / L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. J. Cressman et al.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, N 11, p. 1875—1889.
13. *Van Dormael A., Libeer J.* New method of preparation of imidocarbocyanines.—*Science et industries photographiques*, 1949, **20**, N 12, p. 451—454.
14. *Brooker L. G. S.* Absorption and resonance in dyes.—*Rev. Modern Phys.*, 1942, **14**, N 1, p. 275—293.
15. *Дейчмейстер М. В., Сытник Э. П., Лифшиц Э. Б.* О мероцианиновых красителях роданина. II. О свойствах диметинмероцианинов с различными гетероциклическими азотсодержащими остатками.—*Журн. общ. химии*, 1952, **22**, № 1, с. 166—175.
16. *Дейчмейстер М. В., Левкоев И. И., Лифшиц Э. Б.* О мероцианиновых красителях, производных роданина. V. О некоторых тетра- и гексаметинмероцианинах, производных 3-этилроданина.—*Журн. общ. химии*, 1976, **23**, № 9, с. 1529—1535.
17. *Ильченко А. Я., Ковальчук Р. Е., Ягупольский Л. М.* Цианиновые красители, содержащие фтор. 35. Влияние на спектр поглощения красителей-стирилов заместителей в полиметиновой цепи.—*Журн. орган. химии*, 1975, **11**, № 10, с. 2163—2167.
18. *Ферстер Т.* Окраска и строение органических соединений с точки зрения современной физической теории.—*Успехи химии*, 1940, **9**, № 1, с. 71—104.
19. *Dewar M. J. S.* Colour and constitution. 3. Basic dyes.—*J. Chem. Soc.*, 1950, N 9, p. 2329—2334.
20. *Knott E. B.* The colour of organic compounds. I. A general colour rule.—*J. Chem. Soc.*, 1951, N 4, p. 1024—1028.
21. *Ильченко А. Я.* Количественная зависимость между девиацией несимметричных цианиновых красителей и электронодонорностью гетероциклических оснований.—*Укр. хим. журн.*, 1976, **42**, № 2, с. 162—165.

Киевский технологический институт
пищевой промышленности

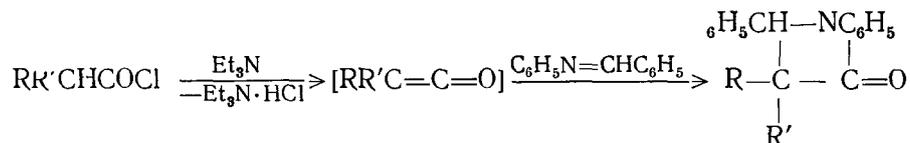
Поступила
12 мая 1982 г.

УДК 457.387

СИНТЕЗ 1,4-ДИАРИЛ-3-ЗАМЕЩЕННЫХ-2-АЗЕТИДИНОВ ИЗ СООТВЕТСТВУЮЩИХ КЕТЕНОВ

В. Н. Боднар, М. О. Лозинский

В последние годы большое внимание уделяется изучению кетенов [1]. Ранее нами [2] был синтезирован *in situ* *n*-нитрофенилазокарбоэтоксикетен (I). В данной работе описано получение *in situ* арилазохлор-, арилокси- и арилтиокетенов. Образование последних доказано превращением их в 1,4-диарил-3-замещенные-2-азетидины при реакции полученных кетенов с бензанилом.



I: $\text{R}=\textit{n}\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}$, $\text{R}'=\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; II: $\text{R}=\textit{n}\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}$, $\text{R}'=\text{Cl}$;
III: $\text{R}=\textit{n}\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{S}$, $\text{R}'=\text{H}$; IV: $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, $\text{R}'=\text{H}$.

В работе показано, что *n*-нитрофенилазокарбозтоксикетен (I) в отсутствие диенофила тримеризуется (V). Состав и строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, определения молекулярного веса и спектрами. Повышенное значение частоты карбонильной группы в ИК-спектрах азетидинов ($\nu_{C=O}=1750-1775\text{ см}^{-1}$) характерно для четырехчленных циклов [3]. Образование *in situ* арилокси- и арилтиокетенов отмечено в работах [4, 5].

ИК-спектры синтезированных соединений снимали на спектрометре UR-20.

*1,4-Дифенил-3-(*n*-хлорфенилазо)-3-хлор-2-азетидион (II)*. К суспензии 0,86 г (4,7 ммоль) бензанила и 0,48 г (4,7 ммоль) триэтиламина в 60 мл безводного четыреххлористого углерода при $-5-0^\circ$ в атмосфере сухого азота при энергичном перемешивании прибавляли за 30 мин 1,2 г (4,7 ммоль) *n*-хлорфенилгидразинооксалилхлорида в 80 мл безводного четыреххлористого углерода. Реакционную массу выдерживали при этой температуре 30 мин, отфильтровывали хлористоводородную соль триэтиламина (выход количественный) и смесь кипятили 12 ч, а затем упаривали в вакууме растворитель до 1/3 первоначального объема. Остаток после стояния при 0° в течение 5 сут закристаллизовывался. Осадок отфильтровывали, промывали трижды петролейным эфиром, 0,1 %-ным раствором соляной кислоты, водой и сушили. Остаток растворяли в 30–50 мл безводного хлороформа и пропускали через слой оксида алюминия для хроматографии (высота слоя 8 см, диаметр 2 см). Элюент упаривали в вакууме. Выход 0,12 г (6 %). Бесцветные кристаллы. Т. пл. $196-197^\circ$. ИК-спектр (таблетки с KBr), см^{-1} : 2980 (C—H), 1775 (C=O), 1610 (N=N), 1550 (C_6H_5).

Найдено, %: C 63,2; H 3,8; Cl 18,5; N 10,3. $C_{21}H_{15}Cl_2N_3O$. Вычислено, %: C 63,6; H 3,8; Cl 17,8; N 10,6.

*1,4-Дифенил-3-(*n*-бромфенилтио)-2-азетидион (III)*. К суспензии 0,9 г (4,9 ммоль) бензанила, 0,5 г (4,9 ммоль) безводного триэтиламина в 50 мл безводного бензола при $5-10^\circ$ в атмосфере сухого азота при энергичном перемешивании прибавляли за 1 ч смесь 1,3 г (4,9 ммоль) хлорангидрида *n*-бромфенилмеркаптоуксусной кислоты в 20 мл безводного бензола. При этом окраска реакционной смеси становилась коричневой. Массу перемешивали 1 ч при этой температуре, отфильтровывали хлористоводородную соль триэтиламина (выход количественный), а маточный раствор нагревали 10 ч при 70° и отгоняли растворитель. Остаток дважды промывали водой, сушили, растворяли в 50 мл смеси бензол:ацетон:метанол (1:2:0,25) и пропускали через слой оксида алюминия для хроматографии (высота слоя 15 см, диаметр 3 см). Элюент упаривали в вакууме досуха и остаток — масло светло-коричневого цвета (0,7 г) — спустя 10 дней закристаллизовалось. Выход 0,2 г (10 %). Т. пл. 214° (после двукратной кристаллизации из смеси бензол—петролейный эфир с т. кип. $80-100^\circ$). Масс-спектр (m/e): M^+ 410 (70), 290 (100), 211 (29). ИК-спектр (таблетки с KBr), см^{-1} : 2960 (C—H); 1765 (C=O); 1600—1500 (C_6H_5 , SC_6H_5).

Найдено, %: C 60,8; H 3,8; Br 19,3; N 3,3; S 7,5. $C_{21}H_{16}BrNOS$. Вычислено, %: C 61,4; H 3,9; Br 19,4; N 3,4 S 7,8.

1,4-Дифенил-3-фенокси-2-азетидион (IV). К суспензии 0,8 г (4,6 ммоль) хлорангидрида феноксиуксусной кислоты и 0,8 г (4,4 ммоль) бензанила в 50 мл безводного эфира при $15-10^\circ$ в атмосфере сухого азота при энергичном перемешивании прибавляли за 1 ч смесь 0,47 г (4,62 ммоль) безводного триэтиламина в 30 мл безводного эфира. Реакционную массу выдерживали при этой температуре 1 ч, кипятили 27 ч, а затем охлаждали. Осадок хлористоводородной соли триэтиламина (выход количественный) отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха. Остаток промывали дважды водой и сушили. Остаток растворяли в 55 мл смеси бензол:ацетон:вода (2:1:0,25) и пропускали через слой оксида алюминия для хроматографии (высота слоя 10 см, диаметр 3 см). Элюент — смесь бензол:ацетон:вода (2:1:0,25) — упаривали в вакууме досуха и остаток дважды кристаллизовали из смеси бензол:этиловый спирт (1:1). Выход 0,38 г (29 %). Т. пл. 191° . Масс-спектр (m/e): M^+ 315 (100), 196 (75), 181 (42). ИК-спектр (таблетки с KBr), см^{-1} : 2980 (C—H), 1750 (C=O), 1600—1500 (C_6H_5 , O— C_6H_5).

Найдено, %: C 80,0; H 5,4; N 3,9. $C_{21}H_{17}NO_2$. Вычислено, %: C 79,9; H 5,4; N 4,4.

*Синтез тримера *n*-нитрофенилазокарбозтоксикетена (V)*. К раствору 0,7 г (2,3 ммоль) *n*-нитрофенилгидразона этилового эфира хлорангидрида мезоксалевоы кислоты в 150 мл безводного бензола в атмосфере сухого азота при энергичном перемешивании прибавляли 0,23 г (2,3 ммоль) триэтиламина в 50 мл безводного бензола. Смесь кипятили 18 ч и охлаждали. Выпавшую хлористоводородную соль триэтиламина (выход количественный) отфильтровывали, а фильтрат упаривали досуха. Остаток — масло желтого цвета — спустя 2 сут закристаллизовалось. Выход 0,2 г (33 %). Т. пл. $182-184^\circ$ (из спирта).

Найдено, %: C 50,2; H 3,5; N 15,2; Мол. вес (по Расту) 779. $C_{38}H_{27}N_9O_{15}$. Вычислено, %: C 50,1; H 3,4; N 15,9. Мол. вес 790.

1. Ward R. S. The chemistry of ketens, allenes and related compounds / Ed. S. Patai. New York: Wiley — Interscience, 1980, chap. 7, p. 223—271.
2. Лозинский М. О., Боднар В. Н., Пелькис П. С. Синтез *n*-нитрофенилазокарбозтоксикетена. — Журн. орган. химии, 1980, 16, № 1, с. 228—229.

3. Brauman J. I., Laurie V. W. Characteristic vibrational frequencies of cyclic ketons.— Tetrahedron, 1968, 24, N 6, p. 2595—2598.
4. Synthetic studies on β -laktam antibiotics. Pt 4. Synthesis of 1,9 *b*-dihydro-2H, 4H-2-oxo-aceto [1,2-*c*] [1,3] benzoxazine derivatives / T. Kimetani, K. Kigasawa, M. Hii-ragi et al.— Heterocycles, 1979, 12, N 6, p. 735—740.
5. Vicinal alkylation of olefins, regio- and stereoselective addition of $[C_M+C_N]$ units to cyclopentadiene / P. Michel, M. O'Donnell, R. Biname et al.— Tetrahedron L., 1980, 21, N 26, p. 2577—2580.

Институт органической химии
АН УССР

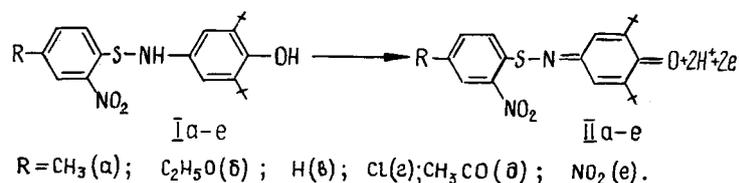
Поступила
3 февраля 1982 г.

УДК 547.567.5+541.132.5

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ 4-АРЕНСУЛЬФЕНИЛИМИНО-2,6- ДИТРЕТБУТИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНОВ

К. С. Бурмистров, В. В. Белов, С. И. Бурмистров

В продолжение исследований окислительно-восстановительных потенциалов хинониминов и их аналогов [1, 2] нами измерены потенциалы систем 4-аренсульфениламидо-2,6-дитретбутилфенол — 4-аренсульфенилимино-2,6-дитретбутил-1,4-бензохинон.



Выбор в качестве объектов исследования производных 2-нитробензолсульфенилхлоридов вызван низкой устойчивостью аренсульфенилхинониминов, не имеющих сильных электрооакцепторных заместителей в аренсульфенильном радикале. Наличие в хиноидном цикле двух алкильных заместителей также стабилизирует хиноидную структуру [1].

4-Аренсульфениламидо-2,6-дитретбутилфенолы (Ia—e) получены взаимодействием соответствующих аренсульфенилхлоридов с 4-амино-2,6-дитретбутилфенолом (синтезированным восстановлением оксима 2,6-дитретбутил-1,4-бензохинона гидросульфитом натрия) в хлороформе. Низкий выход (около 20 %) соединений Ia—e обусловлен тем, что 4-амино-2,6-дитретбутилфенол использован в качестве акцептора хлористого водорода, а также окисляющим действием аренсульфенилхлоридов на 4-амино-2,6-дитретбутилфенол. В ИК-спектрах дигидросоединений (Ia—e) имеются полосы поглощения N—H связи (около 3360 cm^{-1}), экранированной фенольной гидроксильной группы (около 3620 cm^{-1}) и C—H связей (около 2890 cm^{-1}).

Окислением соединений Ia—e диоксидом свинца в бензоле получены аренсульфенилхинонимины (IIa—e), которые представляют собой сравнительно устойчивые при хранении ярко-желтые кристаллы (в отличие от Ia—e, имеющих оранжево-красную окраску). В ИК-спектрах этих соединений отсутствует поглощение в области 3100—3700 cm^{-1} , но появляются характерные полосы около 1640 cm^{-1} (хиноидная карбонильная группа) и 1620 cm^{-1} (C=N-группа хиноидного цикла). В ПМР-спектрах хинониминов IIa—e, записанных при температуре 25°, наблюдается неэквивалентность протонов хиноидного цикла и третбутильных групп, что связано с медленной (в шкале времени ПМР) изомеризацией аренсульфенильной группы относительно C=N-связи.

Окислительно-восстановительные потенциалы систем I—II определены методом потенциометрического титрования растворов Ia—e в 0,5 M