

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  $\beta$ -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<sub>M</sub>+C<sub>N</sub>] 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

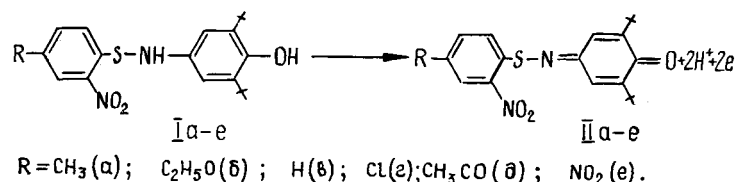
Поступила  
3 февраля 1982 г.

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 (синтезированного 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 см<sup>-1</sup>), экранированной фенольной гидроксильной группы (около 3620 см<sup>-1</sup>) и C—H связей (около 2890 см<sup>-1</sup>).

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 см<sup>-1</sup>, но появляются характерные полосы около 1640 см<sup>-1</sup> (хиноидная карбонильная группа) и 1620 см<sup>-1</sup> (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 М

ацетате натрия в ледяной уксусной кислоте тетраацетатом свинца по методике [3]. Значения потенциалов приведены в таблице. Нами установлено, что окислительно-восстановительные потенциалы исследованных систем хорошо коррелируются с индукционными  $\sigma^0$ -константами (взяты из [4]):  $E = 0,06 (\pm 0,001) \sigma^0 + 0,470 (\pm 0,002)$ ,  $r = 0,997$ .

Потенциалы соединений Ia—e хорошо коррелируются с индукционными  $\sigma$ -константами шкалы Юкава — Цуно — Савада [5] —  $r = 0,994$  (без соединения IIд в связи с отсутствием значения  $\sigma$ -константы для ацетильной группы).

#### Свойства синтезированных соединений

Г. Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено N, %	Брутто-формула	Вычислено N, %	E, В	ИК-спектр, см <sup>-1</sup>			
								NH	OH	C=O	C=N
Ia	CH <sub>3</sub>	15	140—141	7,52	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,21	—	3369	3640	—	—
Iб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	20	118—119	6,96	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	6,69	—	3378	3635	—	—
Iв	H	23	155—156	7,20	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,48	—	3365	3626	—	—
Iг	Cl	20	148	7,08	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	6,85	—	3355	3588	—	—
Iд	CH <sub>3</sub> CO	24	150	6,99	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	6,73	—	3335	3610	—	—
Ie	NO <sub>2</sub>	21	166—167	10,10	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	10,02	—	3348	3623	—	—
IIa	CH <sub>3</sub>	83	177	7,35	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,25	0,460	—	—	1641	1625
IIб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	80	168—169	7,03	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	6,73	0,462	—	—	1640	1625
IIв	H	81	190—191	7,53	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7,52	0,473	—	—	1641	1626
IIг	Cl	86	172—173	6,64	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	6,88	0,485	—	—	1642	1625
IIд	CH <sub>3</sub> CO	67	201—202	6,56	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	6,70	0,494	—	—	1645	1629
IIe	NO <sub>2</sub>	82	226	9,86	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	10,06	0,515	—	—	1643	1628

Наличие приведенных корреляций указывает на чисто индуктивное влияние заместителя в аренсульфенильном радикале на окислительно-восстановительный потенциал системы. Необходимо отметить высокое значение коэффициента  $\rho$ , близкое к таковому для N-арилхинониминнов [2], в которых отсутствует мостиковый атом серы. На основании этих данных можно сделать вывод, что мостиковый атом серы в молекулах хинониминнов обладает высокой проводимостью индуктивного эффекта заместителей. В то же время в целом аренсульфенильная группа обладает низким отрицательным индуктивным эффектом, вследствие чего ее введение взамен кислорода (в хиноне) приводит к снижению потенциала системы. Определенный в тех же условиях окислительно-восстановительный потенциал 2,6-дитретбутил-1,4-бензохинона равен 0,490 В.

Таким образом, заместители в аренсульфенильном радикале влияют на потенциал системы чисто индуктивным путем, причем с ростом электроноакцепторных свойств заместителя потенциал увеличивается.

ИК-спектры синтезированных соединений записаны на спектрофотометре UR-20 в таблетках с KBr, ПМР-спектры — на радиоспектрометре РЯ-2305 (60 МГц), использовали 5 мол. % растворы в тетрахлорэтилене с ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Стационарный потенциал в процессе потенциометрического титрования регистрировали цифровым вольтметром «Digitalvoltmeter 4027», индикаторный электрод — платиновый (ЭПВ-1), электрод сравнения — хлорсеребряный в насыщенном растворе хлорида калия (ЭВЛ-1М3). Потенциалы каждого соединения измеряли 3—5 раз, среднеквадратичное отклонение 3 мВ. Значения окислительно-восстановительных потенциалов в таблице даны относительно нормального водородного электрода. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках «Силуфол УФ-254», элюент — хлороформ.

4-Аренсульфениламида-2,6-дитретбутил-фенолы (Ia—e). К раствору 2,82 г (0,012 моля) оксима 2,6-дитретбутил-1,4-бензохинона в 100 мл 10 %-ного едкого натра добавляли насыщенный раствор гидросульфита натрия до обесцвечивания. Продукт

экстрагировали хлороформом, сушили 12 ч сульфатом натрия и добавляли 0,005 моля соответствующего аренсульфенилхлорида. Через 18 ч растворитель отгоняли. Маслообразный остаток содержит I, диарендисульфид, солянокислый 4-амино-2,6-дитретбутилфенол и продукты его окисления. Выделение Ia—e производили хроматографированием на колонке с силикагелем (элюент — бензол) с последующей кристаллизацией из смеси бензол — гексан.

4-Аренсульфенилимино-2,6-дитретбутил-1,4-бензохиноны (Ia—e). К раствору 0,002 моля соединения Ia—e в 15 мл бензола добавляли 2,4 г двуоксида свинца (полученного обработкой свинцового сурика азотной кислотой) и перемешивали 2 ч. Растворитель отгоняли и остаток кристаллизовали из гексана.

Свойства синтезированных соединений приведены в таблице.

1. Бурмистров К. С., Бурмистров С. И. Природа влияния заместителя при атоме азота на окислительно-восстановительные потенциалы *p*-бензохинонмоноиминов.— Журн. орган. химии, 1980, 16, № 7, с. 1487—1494.
2. Бурмистров К. С., Бурмистров С. И. Окислительно-восстановительные потенциалы *N*-арилхинонминов.— Укр. хим. журн., 1978, 44, № 8, с. 832—835.
3. Дубина В. Л., Бурмистров К. С. Окислительно-восстановительные потенциалы систем *N*-аренсульфонилхинонимин — аренсульфамидофенол.— Журн. орган. химии, 1977, 13, № 2, с. 378—380.
4. Справочник химика.— М.; Л.: Химия, 1964.— Т. 3. 1001 с.
5. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л.: Химия, 1977.—360 с.

Днепропетровский  
химико-технологический институт

Поступила  
22 июня 1982 г.

УДК 547.563.4:542.952

## ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ 4-АЦИЛОКСИ-3-АЦИЛМЕТАНО-2,5,6-ТРИМЕТИЛФЕНОЛОВ И АНИЗОЛОВ

В. П. Маковецкий

Эфиры I ( $R^1=H, CH_3$ ;  $R^2=R^3=CH_3$ ) в условиях щелочного катализа претерпевают внутримолекулярную конденсацию Кляйзена, перегруппировываясь в  $\beta$ -дикетоны II ( $R^1=H, CH_3$ ;  $R^2=R^3=CH_3$ ), которые в присутствии более слабого основания (водно-спиртовой аммиак) превращаются в исходные соединения I [1]. Необходимо было выяснить, носит ли эта перегруппировка общий характер и в каком направлении пойдет эта реакция при различных радикалах  $R^2$  и  $R^3$ . С этой целью были исследованы соединения, в которых  $R^2$  и  $R^3=CH_3, C_2H_5, C_6H_5$  при  $R^1=H, CH_3$ . Оказалось, что эфиры Ia, в, г (при  $R^1=H$ ) [2] не превращаются, как этого можно было ожидать, в мезозамещенные  $\beta$ -дикетоны II. Реакция ведет к образованию гидрохинонов IIIa, б (из Ia)

