

4. Необычные реакции 1, 1, 2, 2-тетрацианоэтана / О. Е. Насакин, Г. Н. Петров, В. В. Алексеев, В. К. Промоненков. — Журн. общ. химии, 1981, 51, № 4, с. 964.  
 5. Carpino L. A. Functionalization of bis(phenylsulfonyl) methane. — J. Org. Chem., 1973, 38, N 15, p. 2600—2603.

Институт органической химии АН УССР,  
 Киев

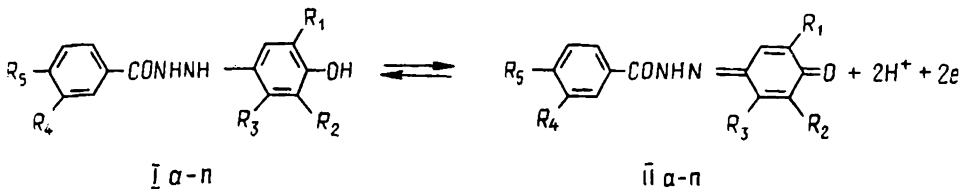
Поступила  
 9.09.82

УДК 547.567.5

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ АРОИЛГИДРАЗОНОВ 1,4-БЕНЗОХИНОНОВ

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

Продолжая исследования окислительно-восстановительных потенциалов хинониминов [1] и их аналогов [2], мы измерили потенциалы систем ароилгидразон-1,4-бензохинона (IIa—п) — N<sup>1</sup>-ароил-N<sup>2</sup>-(4-оксиарил)-гидразин (Ia—п):



Соединения I синтезированы восстановлением соответствующих ароилгидразонов II 2,6-диизопропилгидрохиноном в бензоле или дитионитом натрия в водно-метанольной смеси. Возможность использовать в качестве восстановителя 2,6-диизопропилгидрохинон, несмотря на его более высокий в сравнении с I окислительно-восстановительный потенциал (0,490 В [3]), объясняется выведением I из реакционной зоны за счет их низкой растворимости.

Ароилгидразины I под действием окислителей (кислород воздуха, тетраацетат свинца, окись ртути, двуокись свинца и др.) легко окисляются до соответствующих гидразонов II. В ИК-спектрах соединений I имеется интенсивный пик поглощения около 1640 см<sup>-1</sup> (C=O-группа) и ряд пиков в области 3200—3500 см<sup>-1</sup> (группы NH и OH).

Наличие хиноидной структуры в ароилгидразонах 1,4-бензохинонов позволяет рассматривать их как замещенные хинонмоноимины, в которых заместителем при атоме азота является ароиламидогруппа. Ранее было показано, что амидразоны 2,6-диизопропил-1,4-бензохинона существуют исключительно в хиноидном состоянии. Азоформы не обнаружены даже в неполярных растворителях [4]. Одной из причин этого является, видимо, низкое значение окислительно-восстановительных потенциалов указанных амидразонов. Действительно, вследствие низких электроноакцепторных свойств заместителя при атоме азота понижение электронной плотности в хиноидном цикле невелико, что должно привести к низкому значению потенциала [1]. Измерение нами окислительно-восстановительных потенциалов систем I—II подтвердило эти предположения.

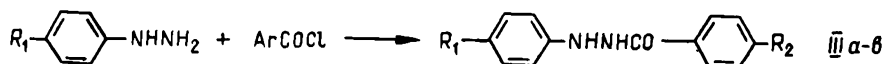
Сравнение окислительно-восстановительных потенциалов систем I—II и N-аренсульфонилхинониминов [1] показывает, что замена аренсульфонильной группы на радикал AgCONH — снижает потенциал хиноидной системы примерно на 0,3 В. На примере исследованных соединений легко проследить влияние введения мостиковой NH-группы на окислительно-восстановительный потенциал хинониминов — потенциал N-ароилхинониминов (без мостиковой группы) [3] выше, чем у ароилгидразонов хинонов, примерно на 0,35 В.

Свойства синтезированных соединений

Соединение	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Метод синтеза	Выход, %	T <sub>пл</sub> , °C	Найдено N, %	Брутто-формула	Вычислено N, %	E, В
Ia	H	H	H	H	H	A	64	170—171 154 [7]	12,33	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,27	0,458
Iб	H	H	H	H	Br	A	70	191—192	9,21	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,12	0,464
Iв	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	A	84	195—196	10,75	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,85	0,456
Iг	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	A	90	178—179	11,34	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,56	0,457
Iд	H	H	H	H	NO <sub>2</sub>	A	76	190—191	15,40	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15,38	0,468
Iе	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	A	70	182—183	15,34	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15,38	0,466
Iж	H	H	H	H	OH	A	50	190—191	11,57	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,47	0,455
Iз	H	H	H	OH	H	A	42	183—184	11,04	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,47	0,465
Iи	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	A	61	185—186 175 [7]	11,61	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,56	0,434
Iк	<i>t</i> -Bu	H	H	H	H	Б	76	205—206	9,74	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,86	0,419
Iл	CH <sub>3</sub>	Br	H	H	H	A	84	193—194	8,56	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,72	0,457
Iм	Br	Br	H	H	H	A	95	209	7,11	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7,26	0,488
Iн	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	H	H	H	Б	80	165—167	8,33	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,27	0,439
Iо	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	H	H	H	Б	73	135—136	9,30	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,94	0,412
Iп	<i>i</i> -Pr	H	CH <sub>3</sub>	H	H	Б	70	175—176 167 [7]				0,422

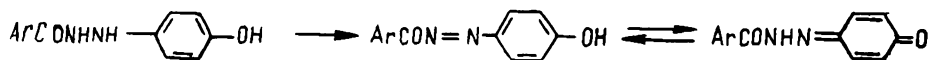
\* Все соединения, кроме Ин, о, плавятся с разложением.

Нами также исследована зависимость потенциала системы I—II от  $\sigma^0$ -констант заместителей ароильного радикала (соединения Ia—з). Охарактеризовать эту зависимость количественно не удалось вследствие низкого значения коэффициента корреляции ( $r=0,905$ ), что, в свою очередь, связано с малым диапазоном изменения потенциала ( $\rho=0,013$  В). Однако положительное значение коэффициента  $\rho$  свидетельствует о сходном влиянии заместителей на потенциал системы I—II и N-ароилхинониминов [3], хотя введение мостиковой NH-группы делает эту зависимость менее заметной. Потенциалы ароилгидразонов хинонов меньше зависят от характера заместителей в хиноидном цикле (R<sub>1</sub>—R<sub>3</sub>), чем в ряду хинонов и N-аренсульфонилхинониминов [5], что может быть связано с наличием азо-хинонгидразонной таутомерии у соединений II. Для проверки этого предположения нами воздействием ароилхлоридов на соответствующие арилгидразины по методу [6] получены соединения IIIа—в, окисленные формы которых имеют фиксированное азо-строение:



а — R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H, E=0,540 В; б — R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=H, E=0,496 В; в — R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=NO<sub>2</sub>, E=0,502 В.

Окислительно-восстановительные потенциалы этих соединений несколько выше, чем у II, но сходный характер влияния заместителей в ароильном радикале (соединения IIIб, в) позволяет предположить, что окисление соединений I протекает по схеме



Согласно этой схеме, при окислении образуются азосоединения (на эту реакцию и реагирует индикаторный электрод, использованный в опытах), которые затем участвуют в таутомерном равновесии. Такое предположение хорошо согласуется со слабым влиянием заместителей

в хиноидном цикле на окислительно-восстановительный потенциал системы I—II, так как заместители при этом находятся в *m*-положении к реакционному центру, а не в *o*-положении, как в хинонах и хинон-иминах.

Ароилгидразоны хинонов IIa—п синтезировали по известной методике [7]. ИК-спектры полученных соединений записывали на спектрофотометре UR-20 в таблетках с KBr. Индивидуальность их контролировали методом ТСХ на пластинках «Силуфол УФ-254», элюентом служила смесь бензол — ацетон в соотношении 4 : 1. Окислительно-восстановительные потенциалы определяли потенциометрическим титрованием растворов соединений I, III в 0,5 М растворе ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте. Титрантом служил раствор тетраацетата свинца в уксусной кислоте. Индикаторный электрод — платиновый, электрод сравнения — хлорсеребряный в насыщенном растворе хлорида калия. Э. д. с. измеряли цифровым вольтметром «Digitalvoltmeter-4027». Значения окислительно-восстановительных потенциалов в таблице даны относительно нормального водородного электрода.

*N*<sup>1</sup>-Ароил-*N*<sup>2</sup>-(4-оксиарил)-гидразины (I a-n). А. К раствору 0,003 моля соответствующего ароилгидразона хинона II в 100 мл бензола добавляли 0,58 г 2, 6-диизопропилгидрохинона. Через 12 ч выпавший осадок I отфильтровывали и кристаллизовали из смеси ацетон — гептан или дихлорэтана.

Б. К раствору 0,0024 моля соответствующего ароилгидразона хинона II в 25 мл метанола приливали насыщенный водный раствор дитионита натрия до обесцвечивания реакционной массы. После разбавления реакционной смеси 50 мл ледяной воды отфильтровывали бесцветный осадок, который кристаллизовали, как описано выше.

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 С. И., Бурмистров К. С., Малиновский М. С. Окислительно-восстановительные потенциалы систем хиноназин — диоксиназосоединение.— Там же, 1976, 12, № 10, с. 2193—2196.
3. Бурмистров К. С., Бурмистров С. И. Синтез и окислительно-восстановительные потенциалы *N*-ароилхинониминов.— Вопр. химии и хим. технологии. Харьков, 1979, вып. 55, с. 120—124.
4. Синтез и таутомерия амидразонов 2,6-диизопропил-1,4-бензохинона / К. С. Бурмистров, Н. В. Торопин, С. И. Бурмистров, Т. В. Гостеминская.— Журн. орган. химии, 1981, 17, № 2, с. 387—391.
5. Дубина В. Л., Бурмистров К. С. Окислительно-восстановительные потенциалы систем *N*-аренсульфонилхинонимин — аренсульфамидофенол.— Там же, 1977, 13, № 2, с. 378—380.
6. Fischer E. Ueber die Hydrazinverbindungen.— Lieb. Ann. der Chem., 1877, Bd. 190, S. 67—183.
7. Borsche W., Ockinga K. A Ueber eine neue Klasse von Oxyazoverbindungen.— Ibid., 1905, Bd. 340, S. 85—109.

Днепропетровский  
химико-технологический институт

Поступила  
30.11.82