

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

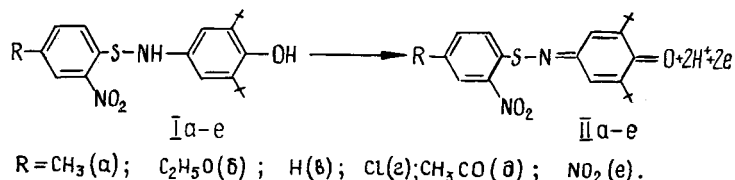
Поступила
3 февраля 1982 г.

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-аренсульфениламино-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 электроноакцепторных заместителей в аренсульфенильном радикале. Наличие в хиноидном цикле двух алкильных заместителей также стабилизирует хиноидную структуру [1].

4-Аренсульфениламино-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^{-1}), экранированной фенольной гидроксильной группы (около 3620 см^{-1}) и C—H связей (около 2890 см^{-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 см^{-1} , но появляются характерные полосы около 1640 см^{-1} (хиноидная карбонильная группа) и 1620 см^{-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 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 σ^0 -константами (взяты из [4]): $E = 0,06(\pm 0,001)\sigma^0 + 0,470(\pm 0,002)$, $r = 0,997$.

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

Свойства синтезированных соединений

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено N, %	Брутто-формула	Вычислено N, %	E, В	ИК-спектр, см ⁻¹			
								NH	OH	C=O	C=N
Ia	CH ₃	15	140—141	7,52	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O ₃ S	7,21	—	3369	3640	—	—
Iб	C ₂ H ₅ O	20	118—119	6,96	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O ₄ S	6,69	—	3378	3635	—	—
Iв	H	23	155—156	7,20	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₃ S	7,48	—	3365	3626	—	—
Iг	Cl	20	148	7,08	C ₂₀ H ₂₅ ClN ₂ O ₃ S	6,85	—	3355	3588	—	—
Id	CH ₃ CO	24	150	6,99	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	6,73	—	3335	3610	—	—
Ie	NO ₂	21	166—167	10,10	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O ₅ S	10,02	—	3348	3623	—	—
IIa	CH ₃	83	177	7,35	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₃ S	7,25	0,460	—	—	1641	1625
IIб	C ₂ H ₅ O	80	168—169	7,03	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	6,73	0,462	—	—	1640	1625
IIв	H	81	190—191	7,53	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₃ S	7,52	0,473	—	—	1641	1626
IIг	Cl	86	172—173	6,64	C ₂₀ H ₂₃ ClN ₂ O ₃ S	6,88	0,485	—	—	1642	1625
IIд	CH ₃ CO	67	201—202	6,56	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ S	6,70	0,494	—	—	1645	1629
IIe	NO ₂	82	226	9,86	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₅ 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 ρ , 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-ИМЗ). 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 1, диарендисульфид, солянокислый 4-амино-2,6-дитретбутилфенол и продукты его окисления. Выделение Ia — е производили хроматографированием на колонке с силикагелем (элюент — бензол) с последующей кристаллизацией из смеси бензол — гексан.

4-Аренсульфенилимино-2,6-дитретбутил-1,4-бензохиноны (IIa — e). К раствору 0,002 моля соединения Ia — е 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 β -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 β -дикетоны II. Реакция ведет к образованию гидрохинонов IIIa, б (из Ia)

