

## Синтез и свойства арилцианометиленихинонмонооксимов.

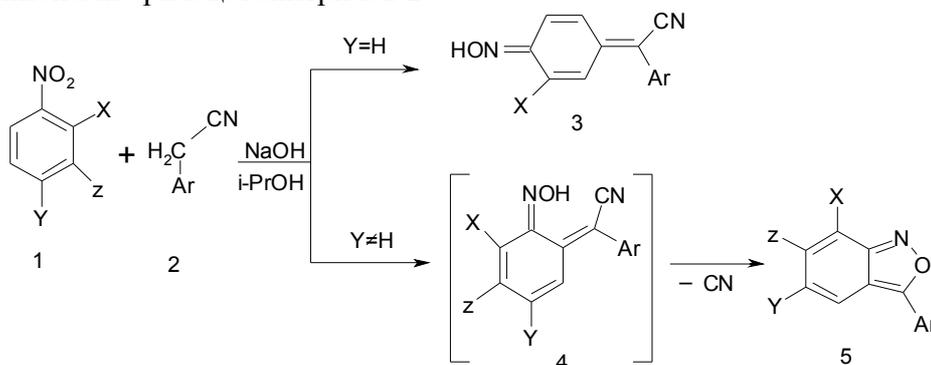
Коновалова Н.В., Котов А.Д., Орлов В.Ю..

Аспирант, д.х.н., д.х.н..

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия.

[kot@bio.uniyar.ac.ru](mailto:kot@bio.uniyar.ac.ru)

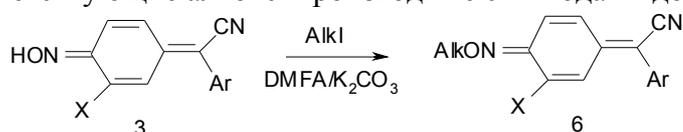
Арилцианометиленициклогексадиенон монооксиды представляют собой очень интересный класс полифункциональных органических соединений как с научной, так и с практической точек зрения. Наиболее удобным способом их получения являются реакции окислительного нуклеофильного замещения водорода в нитроаренах **1** карбанионами арилациетонитрилов **2**:



где X = H, Cl, Br; Y = H, Cl, Br, I, COOH, CONH<sub>2</sub>, CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Ph, OPh и др.; Z = H, Cl; Ar = Ph, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> и др.

Данная реакция отличается высокой региоселективностью – для пара-замещенных нитроаренов протекает исключительно нуклеофильное замещение водорода в пара-положение к нитрогруппе, а для орто-замещенных нитроаренов – в орто-положение к нитрогруппе. Метод S<sub>N</sub>Ar<sup>H</sup> эффективен только для синтеза арилцианометиленициклогексо-2,5-диен-1-он монооксидов **3** (выход 60-90%). Орто-хинонмонооксиды **4** обладают повышенной реакционной способностью и в условиях реакции быстро превращаются в соответствующие им 2,1-бензизоксазолы **5**. Только в одном случае при проведении процесса S<sub>N</sub>Ar<sup>H</sup> в токе азота нам удалось выделить 3,4-диметоксифенилцианометилени-5-хлорциклогекса-2,4-диен-6-он-монооксид **4**. Все арилцианометиленициклогексадиенон монооксиды в ходе реакции по данным ПМР-спектров образуются в виде смесей геометрических изомеров в соотношениях близких к единице.

Синтезированные арилцианометиленициклогексо-2,5-диен-1-он монооксиды **3** подвергались дальнейшей модификации. При их алкилировании были получены соответствующие алкоксипроизводные с выходами до 93%.



Строение всех синтезированных соединений было установлено на основании данных ЯМР, ИК, масс-спектрологии, элементного анализа.

При сравнении масс-спектров орто- и пара-хинонмонооксидов можно отметить их существенные отличия. Для пара-хинонмонооксидов **3** наблюдается интенсивный пик молекулярного иона, что характеризует его высокую устойчивость. Для орто-хинонмонооксидов **4** сигнал молекулярного иона обладает низкой интенсивностью (≈2%), что объясняется его быстрой фрагментацией. Существенно отличается и характер остальных сигналов в масс-спектрах этих изомерных веществ.

УФ спектры арилцианометиленициклогексадиенон монооксидов **3** и **4** очень близки. Эти соединения характеризуются полосами поглощения с максимумами в области 360-400 нм.