

На правах рукописи



Фадин Михаил Валерьевич

**ПОЛИБРОМИРОВАННЫЕ ХИНОНДИАЗИДЫ:
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород 2011

Работа выполнена на кафедре органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Васин Виктор Алексеевич
(МГУ им. Н.П. Огарёва)

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Мельникова Нина Борисовна
(НижГМА)

доктор химических наук, профессор
Гущин Алексей Владимирович
(ННГУ им. Н.И. Лобачевского)

Ведущая организация: Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Защита состоится 27 декабря 2011 г. в 13⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н. И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина 23, корпус 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского

Автореферат разослан 25 ноября 2011 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Замышляева О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Полибромарены являются уникальными по своей природе соединениями, поскольку они состоят практически из атомов брома и углерода, подобное сочетание которых не встречается в природных объектах. В последнее время эти соединения находят широкое применение во многих областях практической деятельности. Введение полибромаренов в органический синтез позволило разработать новые эффективные методы получения ранее труднодоступных соединений самых различных классов: полифункциональных ароматических производных, дендримеров, разнообразных молекулярных устройств, хроматографических фаз для разделения фуллеренов и производных углеводов, а также материалов, обладающих жидкокристаллическими, нелинейными оптическими и ферромагнитными свойствами, антипиренов. Вместе с тем, химия данного класса соединений является пока малоисследованной областью. Это относится как к методам синтеза полибромированных аренов, так и их реакциям с реагентами различной природы. Вследствие этого большинство известных полибромароматических соединений до настоящего времени остаются труднодоступными и ассортимент их невелик. По этой причине систематическое исследование методов создания и реакционной способности полибромароматических соединений является актуальной задачей.

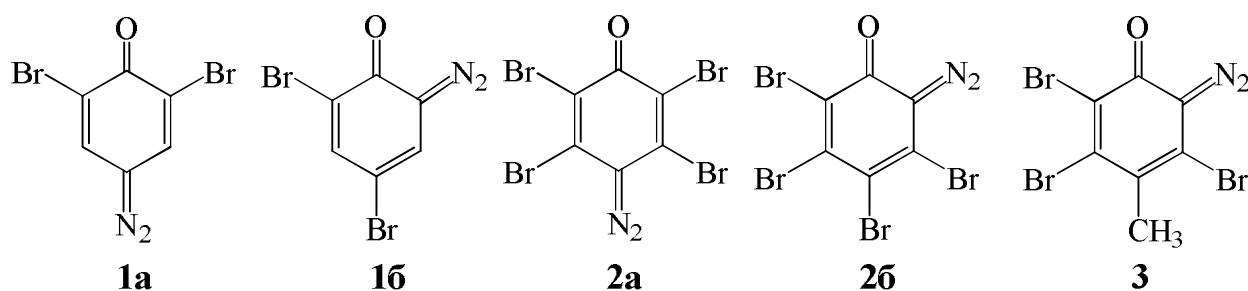
Настоящая работа посвящена изучению полибромированных хинондиазидов как потенциальных прекурсоров полибромаренов.

Цель и задачи работы. Цель работы состояла в разработке препаративных методов получения полибромированных хинондиазидов и изучении возможности их использования в качестве ключевых высокорекреационноспособных исходных соединений при конструировании молекул с полибромарильным остатком. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- поиск методов получения хинондиазидов и их предшественников на основе реакций *inco*-замещения в полибромированных фенолах и гидроксibenзойных кислотах, а также прямого диазотирования полибромаминофенолов;

– изучение термических превращений полибромхинондиазидов в избытке реагента–растворителя, проявляющего свойства диполярфила или активированного метиленового производного.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования нами были выбраны полибромхинондиазиды (**1а,б**, **2а,б**, **3**), различающиеся числом и положением атомов брома в шестичленном кольце.



Для получения этих соединений использованы два основных подхода: *ипсо*-нитрозирование полибромированных гидроксibenзойных кислот и диазотирование полибромированных аминифенолов, полученных из ближайших предшественников – соответствующих нитрофенолов или оксимов при их восстановлении. Эти варианты получения привлекательны тем, что в реакциях не затрагиваются атомы брома в ароматическом кольце. Реакционная способность хинондиазидов (**1–3**) изучалась на примере их термолиза в избытке реагента–растворителя.

Методы исследования. В работе использовались традиционные методы органического синтеза, физико-химические методы исследования, включая ИК, ЯМР спектроскопию и масс-спектрометрию (MALDI), а также флэш- и тонкослойная хроматография на силикагеле, элементный анализ.

Научная новизна и практическая ценность работы. Систематически изучены особенности реакций нитрозирования некоторых полибромированных фенолов и изомерных полибромгидроксibenзойных кислот и их натриевых солей при действии избытка нитрита натрия в ледяной и разбавленной CH₃COOH при 20 °С, которые идут по механизму электрофильного *ипсо*-замещения.

Впервые установлено, что нитрозирование изомерных дибромгидрокси- и тетрабромгидроксibenзойных кислот в ледяной уксусной кислоте сопровожда-

ется перегруппировками промежуточных *inco*-комплексов и приводит к продуктам окислительного нитрозодекарбоксилирования – изомерным полибромфенолам. В разбавленной уксусной кислоте перегруппировок не наблюдается и продуктами являются соответствующие хинондиазиды и хинонмонооксимы.

Показано, что полибромированные хинондиазиды в условиях термоллиза могут служить удобным источником полибромкетокарбенов, способных вступать в реакции [3+2]-циклоприсоединения с типичными диполярфилами или давать продукты внедрения по активированной метиленовой группе.

Разработаны удобные методы синтеза полибромнитрофенолов на основе реакций окислительного нитрозодебромирования и нитрозодекарбоксилирования, методы их восстановления до полибромаминофенолов, способы получения полибромхинондиазидов в реакциях полибромгидроксибензойных кислот с NaNO_2 в разбавленной и ледяной CH_3COOH и прямым диазотированием полибромаминофенолов, методы синтеза соединений с полибромарильным остатком на основе реакций кетокарбенов, генерируемых при термоллизе полибромированных хинондиазидов. Получен патент на способ получения 4-нитро-2,3,5,6-тетрабромфенола.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на XVI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 85-летию со дня рождения профессора В.П. Кочергина (Екатеринбург, 2006 г.), Международной конференции по химии «Основные тенденции развития химии в начале XXI века» (Санкт-Петербург, 2009), Всероссийской молодежной конференции-школе, посвященной 150-летию со дня рождения А. Е. Фаворского, (Санкт-Петербург, 2010), V Международном симпозиуме «Химия алифатических диазосоединений: достижения и перспективы», посвященном 100-летию со дня рождения профессора И. А. Дьяконова (Санкт-Петербург, 2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 работ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы. Работа изложена на 128 стр. машинописного текста, содержит 126 ссылок на публикации зарубежных и отечественных авторов.

Диссертация выполнена в соответствии с планом научной работы кафедры органической химии ФГБОУ ВПО «МГУ им. Н. П. Огарёва» по приоритетному направлению развития НИУ «Энергосбережение и новые материалы».

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность рассматриваемой проблемы и сформулированы цели исследования. В литературном обзоре систематизированы и проанализированы данные по различным способам синтеза и реакциям хинондиазидов, реакциям *ipso*-замещения в активированных ароматических соединениях. Далее следует изложение результатов исследования и их обсуждение. В экспериментальной части приведены методики синтеза веществ и проведения эксперимента. В выводах представлены наиболее важные достижения проведенных исследований.

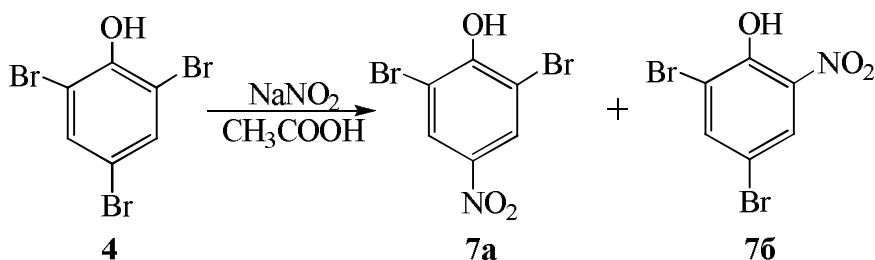
РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе развиты методологии синтеза полибромированных хинондиазидов, а также их ближайших предшественников – полибромнитрофенолов, полибромхинонмонооксимов и полибромаминофенолов. Ключевой реакцией в синтезе является окислительное нитрозирование полибромфенолов и полибромгидроксibenзойных кислот, протекающее по механизму электрофильного *ipso*-замещения. Для полибромированных хинондиазидов исследованы термические превращения, в которых принимают участие кетокарбены, взаимодействующие с реагентами–растворителями в форме бирадикалов и 1,3-диполей.

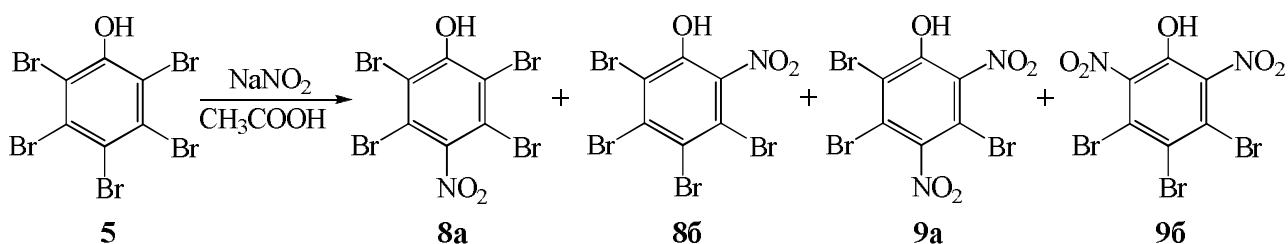
1. Нитрозедебромирование полибромфенолов

Мы изучили взаимодействие 2,4,6-трибромфенола (**4**), пентабромфенола (**5**), тетрабром-*n*-крезола (**6a**) и тетрабром-*o*-крезола (**6b**) с нитритом натрия (10-кратный избыток) в ледяной уксусной кислоте при 20 °С. Установлено, что глубина превращений во всех случаях существенно зависит от скорости прибавления нитрита натрия в реакционную смесь.

Реакция соединения (**4**) с NaNO₂ заканчивается за 2 ч образованием продуктов окислительного нитрозирования – дибромнитрофенолов (**7a**) и (**7b**) в соотношении 1 : 2.2, по данным ЯМР ¹H, что соответствует статистическому соотношению в пределах ошибки эксперимента. Соединения (**7a,б**) получены также независимым способом при бромировании соответствующих нитрофенолов Br₂ в CH₃COOH.

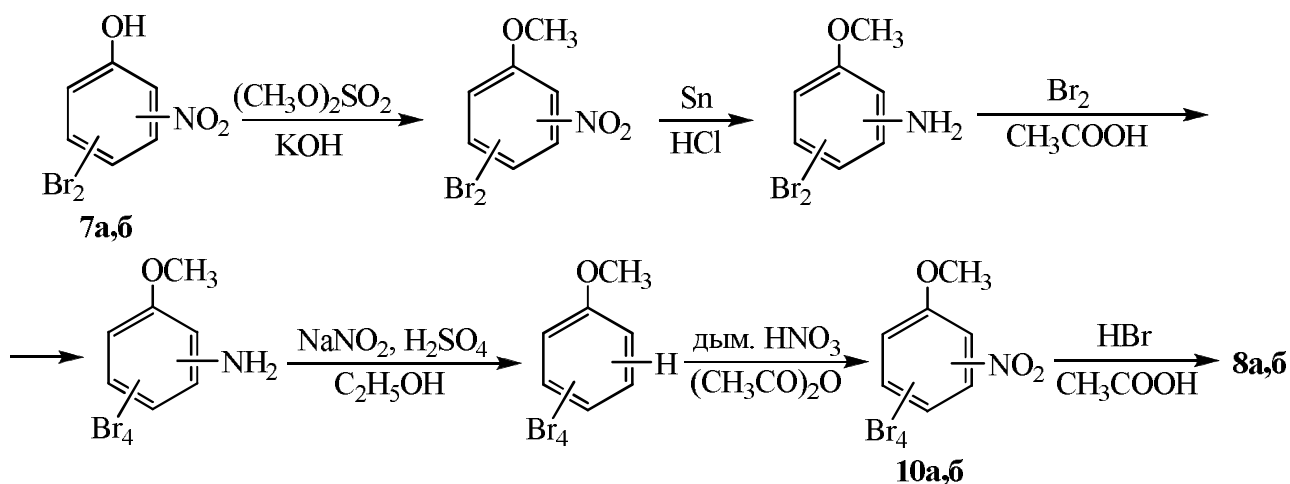


Реакция пентабромфенола (**5**) с NaNO₂ протекает медленнее, чем фенола (**4**). Высокая (83 %) конверсия наблюдалась, когда реагент добавлялся в реакционную смесь в течение 6 ч. При этом в качестве основного продукта образуется нитрофенол (**8a**) совместно с изомером (**8b**), который в условиях опыта частично превращается в смесь динитротрибромфенолов (**9a**) и (**9b**). Из материального баланса реакции [сравниваются выход продукта (**8a**) и сумма выходов продуктов (**8b**) и (**9a,б**)] следует, что нитрофенолы (**8a**) и (**8b**) получаются в соотношении, близком к статистическому (1 : 1.7).

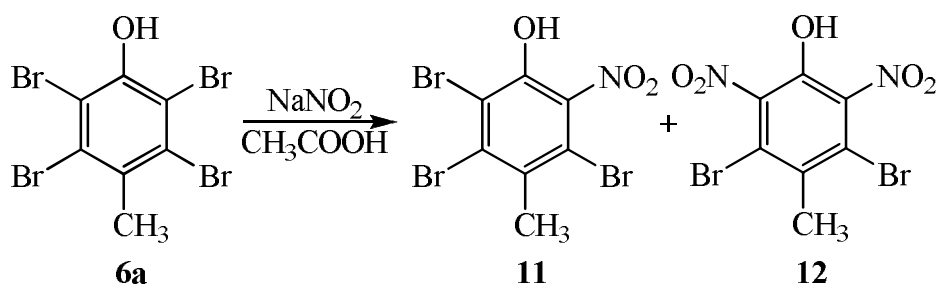


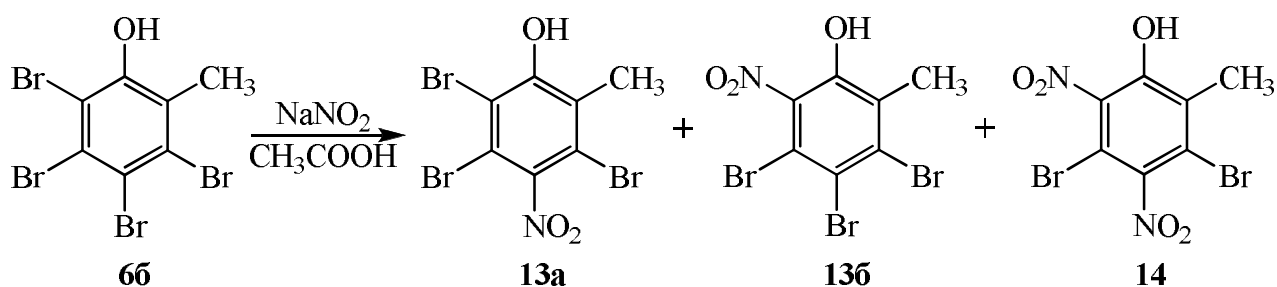
Структурный изомер (**8a**), в отличие от соединения (**8б**), как установлено нами в специальном опыте, с избытком NaNO_2 в ледяной уксусной кислоте не реагирует.

Для более надежной идентификации нитрофенолов (**8a,б**) и их более строгого количественного определения реакционная смесь была обработана диметилсульфатом. По реперным сигналам метоксильных групп в спектре ЯМР ^1H полученной с количественным выходом смеси анизолов (**10a,б**) установлено, что соотношение нитрофенолов (**8a/8б**) составляет 3 : 2. Кроме того, анизолы (**10a,б**) были синтезированы независимыми способами из нитрофенолов (**7a,б**). Деметилирование анизолов нагреванием с HBr в CH_3COOH привело к получению индивидуальных нитрофенолов (**8a,б**).



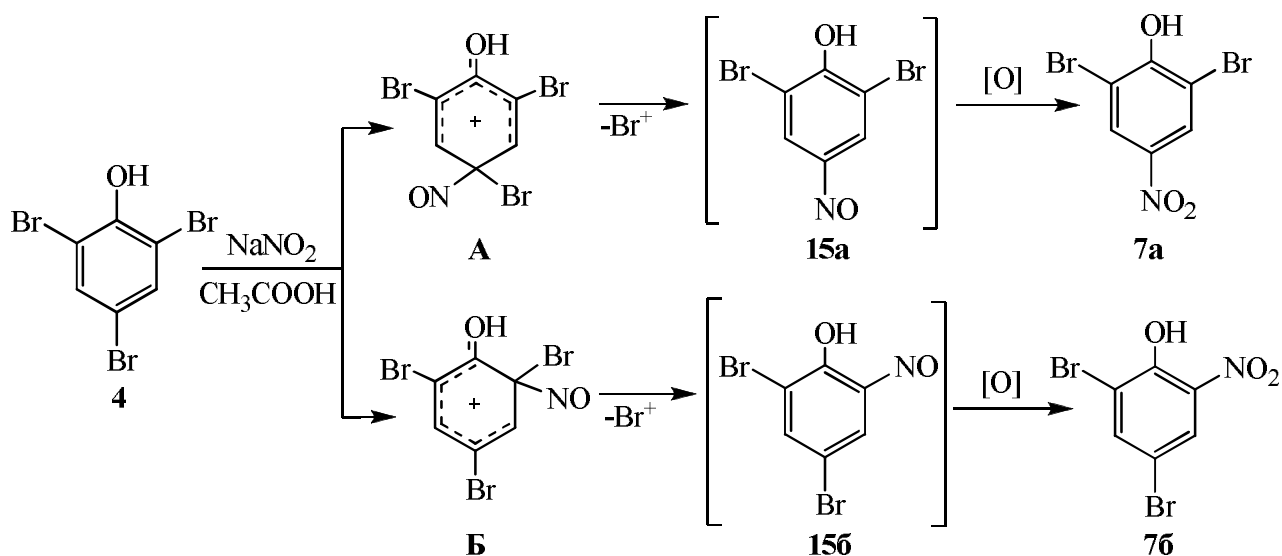
Нитродебромирование изомерных тетрабромкрезолов (**6a**) и (**6б**) завершается полностью за 3 ч. При этом из крезолов (**6a**), по данным ЯМР ^1H , получена смесь, содержащая трибромнитрокрезол (**11**) и дибромдинитрокрезол (**12**) в соотношении 6.6 : 1. Из крезолов (**6б**) образуется смесь изомерных трибромнитрокрезолов (**13a**) и (**13б**) и дибромдинитрокрезолов (**14**) в соотношении 7.6 : 1.7 : 1.





Соединения (**11–14**) выделены в индивидуальном виде колоночной хроматографией и охарактеризованы спектральными методами.

При объяснении полученных результатов мы исходим из электрофильного механизма *ipso*-замещения атомов брома в ароматическом кольце полибромфенолов при действии нитрозоний-катионов, генерируемых из NaNO_2 . Действующим в уксуснокислой среде реагентом, по-видимому, оказывается ацетат нитрозония. Так, например, в случае трибромфенола (**4**) вначале при атаке нитрозоний-катиона образуются *ipso*-комплексы (**A**) и (**B**).



Их дебромирование приводит к нитрозофенолам (**15a**) и (**15b**), которые далее окисляются до нитрофенолов избытком HNO_2 или нитрозными газами. Подобное окисление является для нитросоединений одним из возможных и достаточно хорошо изученных процессов. Образование нитрофенола (**7a**) из синтезированного нами независимым способом нитрозофенола (**15a**) в идентичных условиях было подтверждено в специально поставленных опытах.

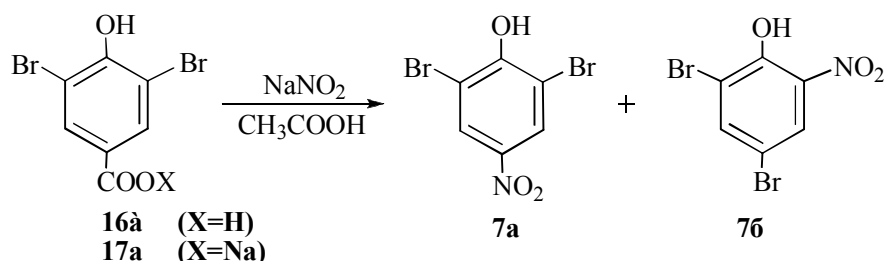
Нитрозодебромирование фенола (**5**), крезолов (**6a**) и (**6b**) протекает, по-видимому, по такому же механизму. Но в случае фенола (**5**) и крезолов (**6a,б**) имеет место побочный процесс нитрозодебромирования продуктов реакции с

образованием динитропроизводных (9а,б, 12, 14). Следует заметить что, анизолы, т.е. метилированные производные фенолов (4) и (5) и изомерных крезолов (6а) и (6б), как было установлено нами, не подвергаются превращениям под действием нитрита натрия в ледяной уксусной кислоте.

2. Нитрозодекарбоксилирование дибромзамещенных *n*- и *o*-гидроксибензойных кислот (16а) и (16б)

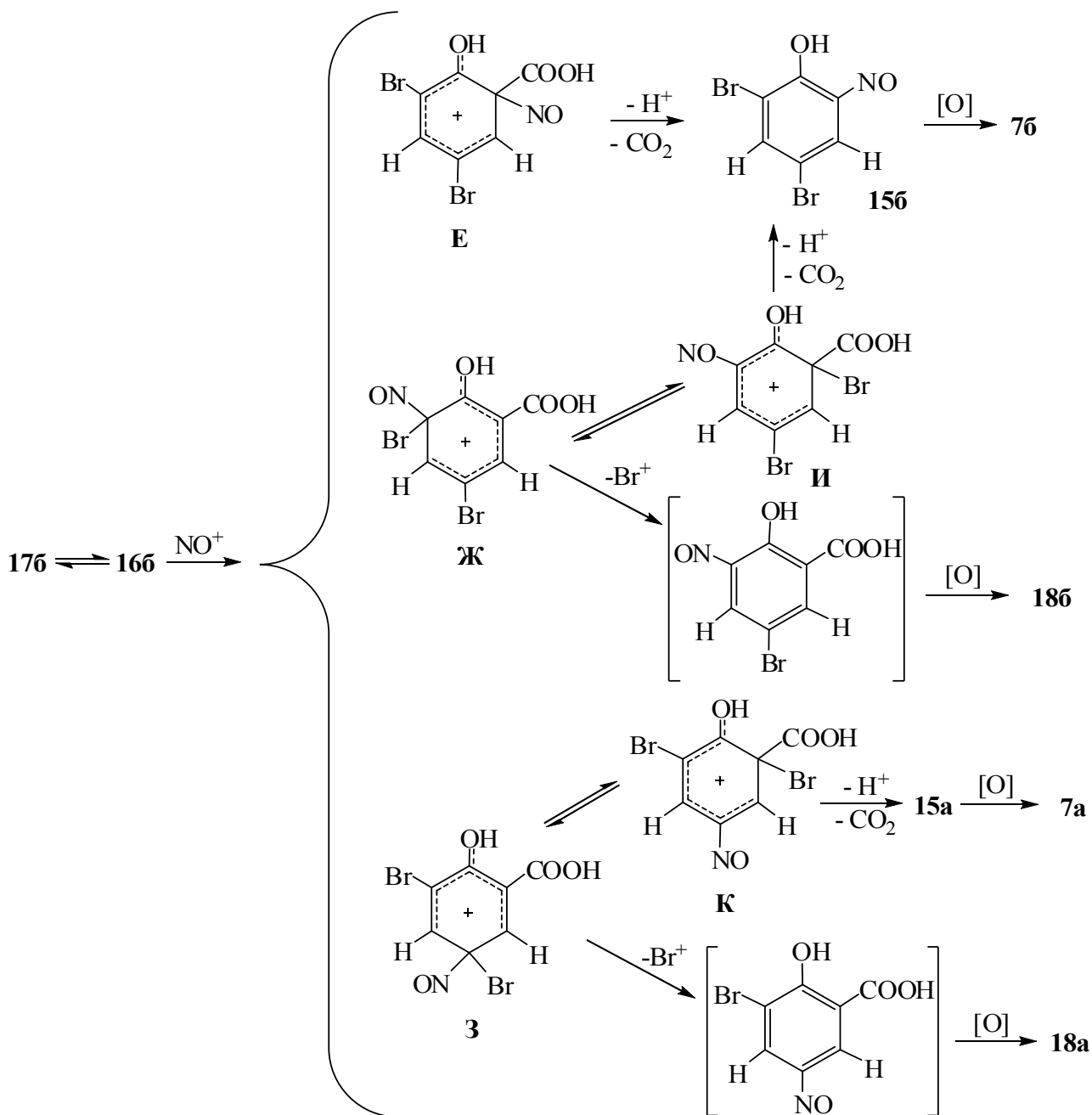
Реакции изомерных дибромгидроксибензойных кислот (16а) и (16б) с NaNO_2 проводили аналогично реакциям фенолов (4, 5, 6а,б). В использованных условиях кислота (16б) не подвергается превращению, в то время как ее изомер (16а) дает за 3 ч смесь дибромнитрофенолов (7а) и (7б) в соотношении 1.34 : 1 со степенью конверсии 70 %. При этом нитрофенол (7а) образуется в результате нитрозодекарбоксилирования кислоты (16а) с последующим окислением промежуточного 2,6-дибром-4-нитрозофенола (15а) в условиях реакции до нитросоединения. Происхождение продукта (7б) может быть связано только с перегруппировочными процессами. Следует отметить, что подобных перегруппировок при *ипсо*-замещении в литературе ранее не отмечалось.

В реакцию окислительного нитрозодекарбоксилирования мы ввели также натриевую соль кислоты (16а) – соединение (17а), в тех же условиях. Она шла значительно быстрее, чем с самой кислотой: за 3 ч конверсия составила 96 %. Были получены те же дибромфенолы (7а) и (7б). При этом их соотношение практически не изменилось.



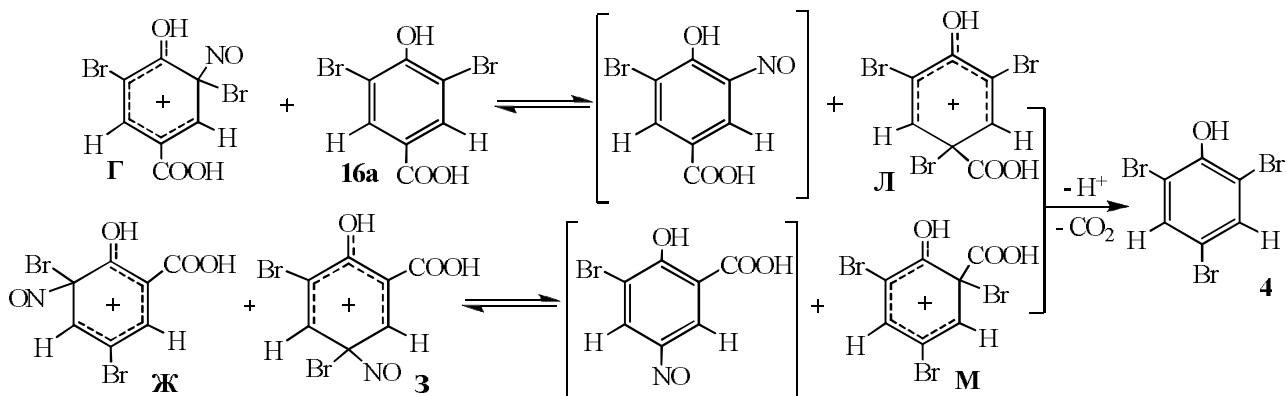
В отличие от самой кислоты (16б), её натриевая соль (17б) реагирует с NaNO_2 с заметной скоростью (за 3 ч конверсия составила 31 %). Причем, наряду с нормальным продуктом нитрозодекарбоксилирования–окисления – 2-нит-

При нитровании соли (**17a**) которая, вероятно, находится в равновесии с кислотой (**166**), возможно образование трёх *inco*-нитрокомплексов: (**Е**), (**Ж**) и (**З**). Переход к 2-нитрофенолу (**76**) может осуществляться двумя путями: декарбоксилированием *inco*-нитрокомплекса (**Е**), или *inco*-бromoкомплекса (**И**), в который превращается комплекс (**Ж**) при перегруппировке. Нитрофенол (**7a**) может образоваться только при перегруппировке комплекса (**З**) в *inco*-bromoкомплекс (**К**) и декарбоксилировании последнего.



В этом случае возможны также и реакции нитродебромирования с образованием бромнитрогидроксibenзойных кислот (**18a**) и (**18б**) из *inco*-комплексов (**З**) и (**Ж**), соответственно, что и подтверждается экспериментом.

Перегруппировки *inco*-нитрозокомплексов, вероятно, осуществляются как внутримолекулярные последовательные 1,2-сдвиги атомов брома через "бромониевые" переходные состояния. Однако нельзя исключить и образования конечных перегруппированных продуктов путём межмолекулярного обмена промежуточных *inco*-нитрозокомплексов (**В**) – (**З**) с исходными дибромгидроксibenзойными кислотами (**16a**) и (**16б**), в результате которого могут получаться *inco*-бромозомплексы, например (**Л**) и (**М**).



При этом *inco*-бромозомплексы (**Л**) и (**М**) также могут испытывать декарбоксилирование, что будет приводить к 2,4,6-трибромфенолу (**4**). Мы не обнаружили в продуктах изученных реакций даже следов фенола (**4**). Найдено, что в сходных условиях скорость нитродебромирования фенола (**4**) больше скорости нитродекарбоксилирования дибромгидроксibenзойных кислот (конверсия 100 % в течение 2 ч). Таким образом, полученные экспериментальные данные не позволяют сделать выбор между возможными путями перегруппировочных процессов.

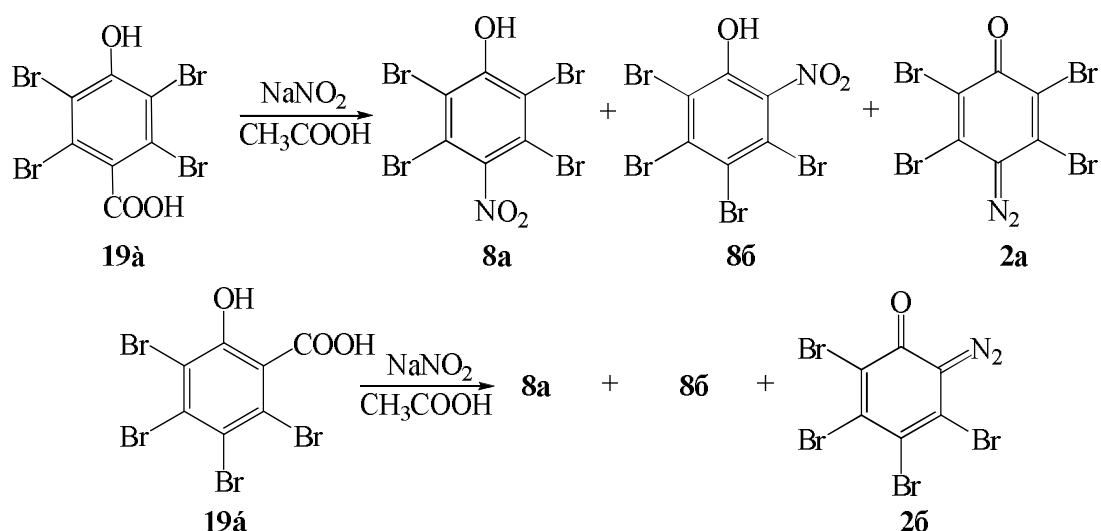
Следует отметить, что 4-гидроксibenзойная кислота, монобромзамещенные: 3-бром-4-гидрокси- и 5-бром-2-гидроксibenзойные кислоты, а также 5-бром-2-гидроксibenзоат натрия не подвергаются превращениям под действием NaNO₂ при 20 °С ни в ледяной, ни в разбавленной уксусных кислотах. 4-Гидроксibenзоат натрия также устойчив в ледяной уксусной кислоте, в то

время как в разбавленной образует незначительные количества 4-нитрофенола (степень конверсии исходной соли в течение 3 ч – 0.5%).

Реакция 3-бром-4-гидроксибензойной кислоты с нитритом натрия в разбавленной CH_3COOH приводит к образованию 2-бром-4-нитрозофенола, который в реакционной среде изомеризуется в соответствующий монооксим.

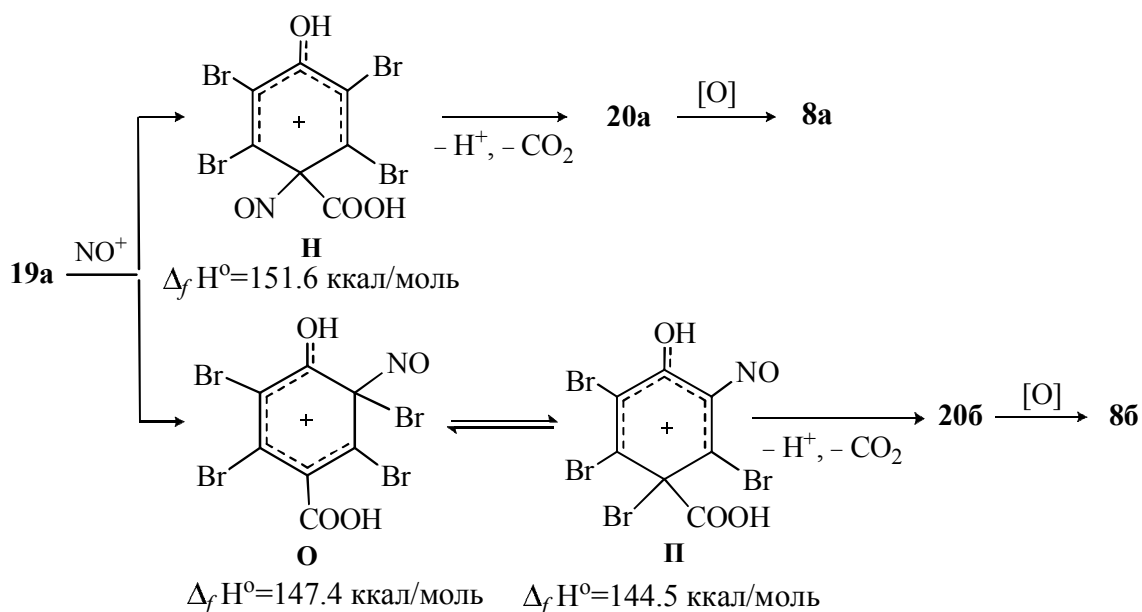
3. Нитрозодекарбоксилирование тетрабромгидроксибензойных кислот (**19a**) и (**19б**)

Тетрабромгидроксибензойные кислоты (**19a**) и (**19б**) по сравнению с дибромзамещенными аналогами (**16a,б**) оказались более активными в реакциях нитрозирования. Так, реакция кислоты (**19б**) с NaNO_2 в ледяной уксусной кислоте полностью проходит за 3 ч. При этом образуется смесь продуктов окислительного нитрозодекарбоксилирования: нитрофенолы (**8a**) и (**8б**), а также тетрабром-*o*-хинондиазид (**2б**) в мольном соотношении 1 : 3 : 13 (данные из материального баланса реакции). Те же нитрофенолы (**8a**) и (**8б**) в смеси с тетрабром-*n*-хинондиазидом (**2a**) в мольном соотношении 2 : 1 : 37 образуются и из изомера (**19a**).

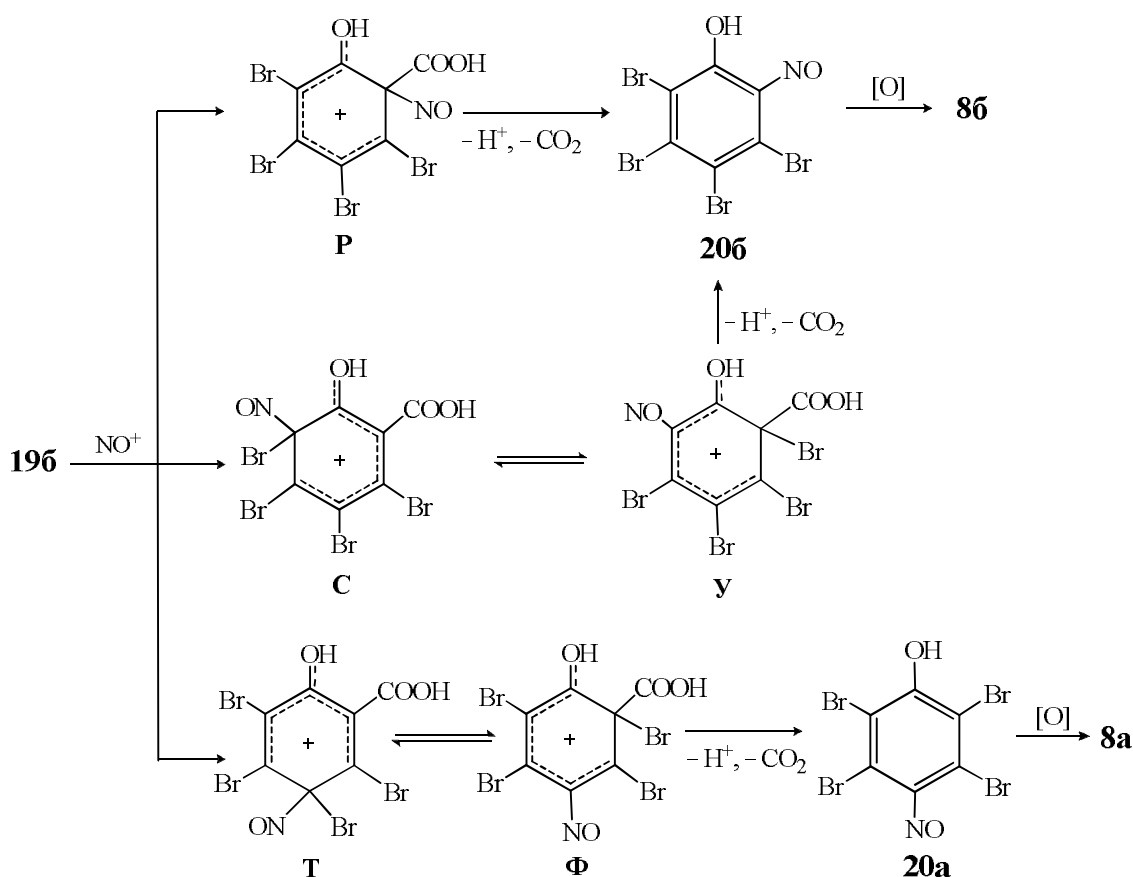


Образование нитрофенола (**8б**) из кислоты (**19a**) и нитрофенола (**8a**) из кислоты (**19б**) свидетельствует о протекании, как и в случае нитрозодекарбоксилирования кислоты (**16a**) и соли (**17б**), перегруппировочных процессов *инсo*-нитрозокомплексов.

При нитрозировании кислоты (**19a**) следует ожидать первоначального возникновения двух *ipso*-нитрозокомплексов (**H**) и (**O**). При этом комплекс (**O**) стабильнее комплекса (**H**), что следует из данных квантово-химических расчетов энтальпий образования оптимизированных структур. В результате перегруппировки из него может получаться комплекс (**II**), который еще более стабилен (на 4 ккал/моль). Продукт (**8a**) образуется при декарбоксилировании комплекса (**H**) до нитрозофенола (**20a**) с его последующим окислением. Продукт (**86**) может получиться при перегруппировке комплекса (**O**) в более стабильный *ipso*-бromoкомплекс (**II**) с дальнейшим декарбоксилированием и окислением образующегося нитрозофенола (**206**).

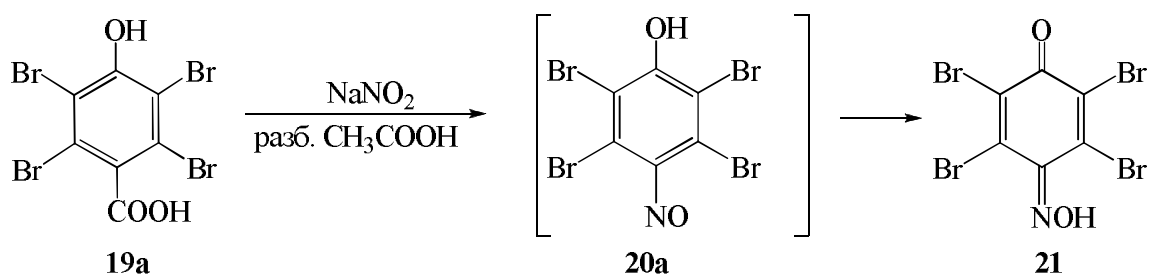


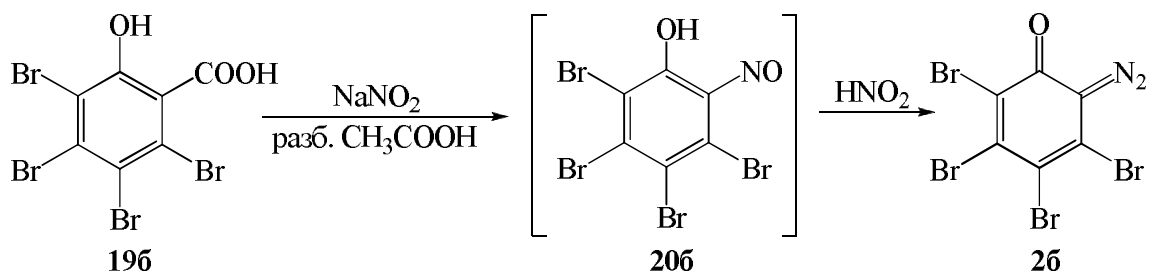
Для соединения (**196**) при нитрозировании можно ожидать первоначальное образование трёх изомерных *ipso*-нитрозокомплексов (**P**), (**C**) и (**T**), также различающихся по значениям $\Delta_f H^\circ$. Нитрофенол (**86**) может получаться при декарбоксилировании непосредственно *ipso*-нитрозокомплекса (**P**), или из *ipso*-bromoкомплекса (**Y**), в который перегруппировывается комплекс (**C**), и последующем окислении образующегося нитрозофенола (**206**) избытком HNO_2 или нитрозными газами. Нитрофенол (**8a**) может получаться только при перегруппировке *ipso*-нитрозокомплекса (**T**) в *ipso*-bromoкомплекс (**Φ**), декарбоксилировании последнего и окислении нитрозофенола (**20a**).



Хинондиазиды (**2a**) и (**26**) получаются из тетрабромгидроксикарбоновых кислот (**19a,б**) через «нормальные» продукты *inco*-замещения – соответствующие нитрозопроизводные (**20a**) и (**206**), в результате их каскадных превращений при участии избытка нитрита натрия. Образование диазосоединения из нитрозо соединения в этом случае является преобладающим процессом, прецеденты которого известны в литературе (Tedder J.M. *Tetrahedron*, **1959**, 5, 288–292).

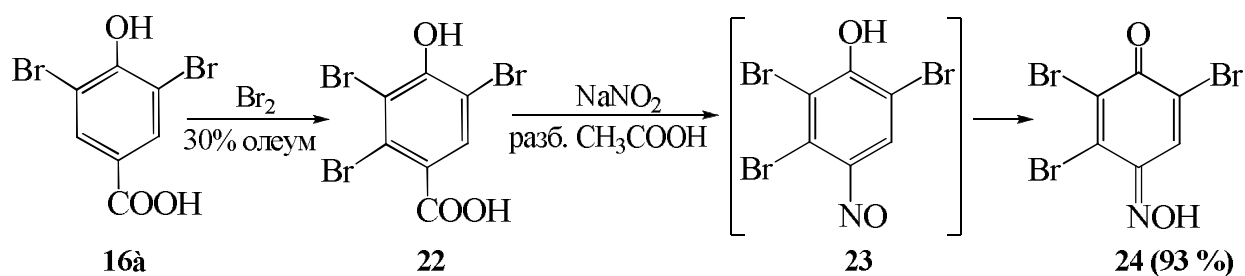
При проведении реакций кислот (**19a**) и (**196**) с избытком NaNO_2 в 10%-ной уксусной кислоте перегруппировок, как и в случае дибромкислот (**16a,б**), не наблюдалось. Реакция кислоты (**19a**) также приводит к образованию нитрозофенола (**20a**), который быстро изомеризуется в хинонмонооксим (**21**), выделенный из реакционной смеси с количественным выходом (95 %).





При действии на кислоту (**196**) NaNO_2 в разбавленной уксусной кислоте образуется с выходом 50 % продукт, соответствующий по своим характеристикам хинондиазиду (**26**).

Следует отметить, что реакция 2,3,5-трибром-4-гидроксибензойной кислоты (**22**) с нитритом натрия в разбавленной уксусной кислоте также приводит к нитрозофенолу (**23**), который сразу же изомеризуется в соответствующий монооксим (**24**). Кислота (**22**) получена нами из дибромзамещенной кислоты (**16a**) по оригинальной методике бромированием её в 30%-ном олеуме.



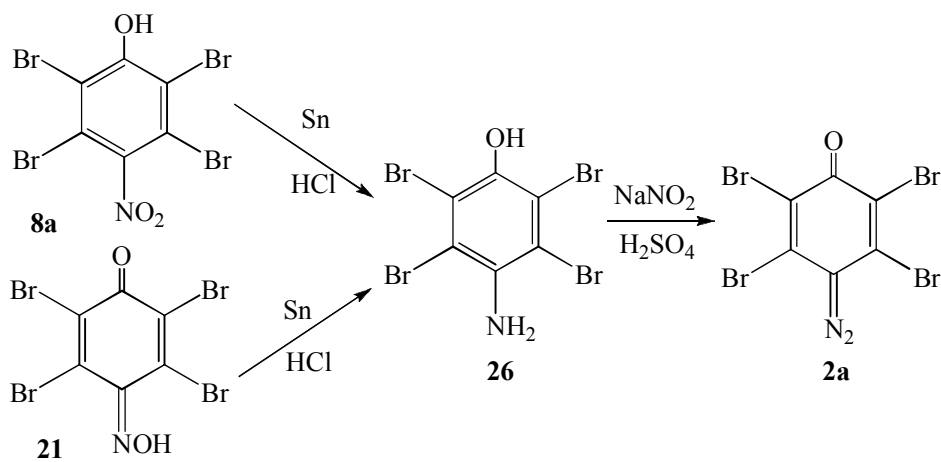
4. Получение полибромхинондиазидов диазотированием аминифенолов

Мы изучили возможность применения метода диазотирования аминифенолов для получения полибромированных хинондиазидов. Для этих целей были разработаны препаративные способы синтеза труднодоступных и ранее не описанных в литературе полибромированных аминифенолов (**25a,б**) и (**26**).

Получение дибромзамещенных аминифенолов (**25a**) и (**25б**) осуществляли восстановлением нитрофенолов (**7a**) и (**7б**) Для восстановления использовали различные системы: $\text{Fe}/\text{CH}_3\text{COOH}$, Sn/HCl , $\text{SnCl}_2/\text{HCl}/\text{CH}_3\text{COOH}$. Наилучшие результаты были достигнуты при применении в качестве восстановителя гранулированного олова в конц. HCl .

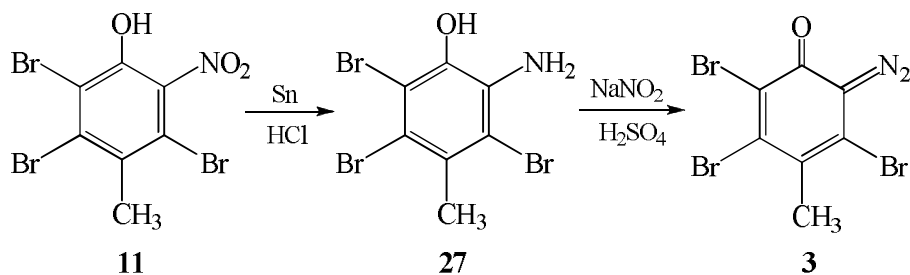
Диазотирование аминифенолов (**25a**) и (**25b**) проводили при действии NaNO_2 в конц. H_2SO_4 . Были получены дибромхинондиазиды (**1a**) и (**1b**) с выходами 45 и 50 %.

Для синтеза тетрабромаминофенола (**26**) – потенциального предшественника тетрабромхинондиазида (**2a**) в качестве исходных соединений были использованы тетрабромнитрофенол (**8a**) и тетрабромхинонмонооксим (**21**). При восстановлении этих соединений гранулированным оловом в конц. HCl был получен целевой продукт (**26**) с выходом $\sim 50\%$ в каждом случае.



Диазотирование соединения (**26**) действием NaNO_2 в конц. H_2SO_4 привело к образованию хинондиазида (**2a**) с выходом 85 %, который оказался идентичным по своим характеристикам образцу, полученному при нитрозодекарбоксилировании тетрабромгидроксibenзойной кислоты (**19a**) при действии избытка NaNO_2 в ледяной уксусной кислоте, см. выше.

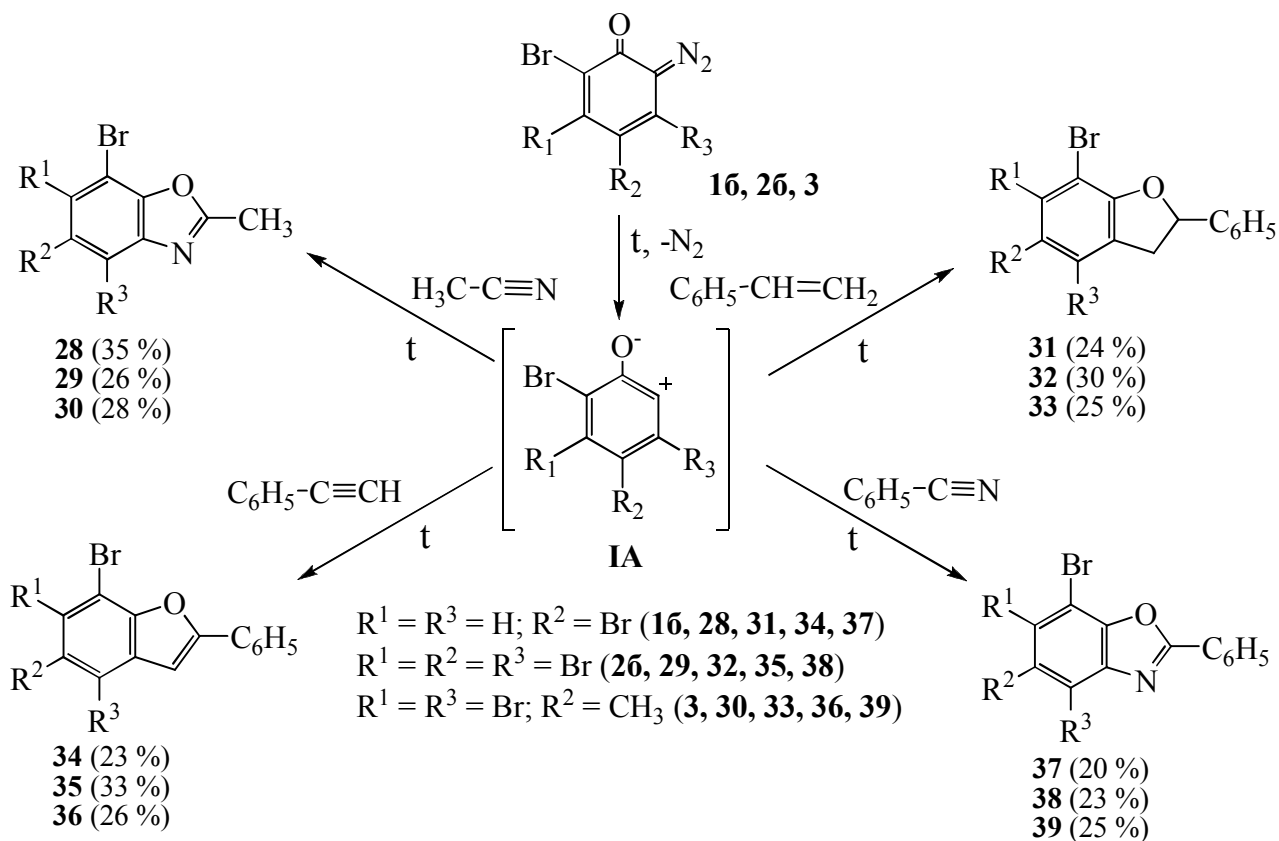
Еще одними из предшественников полибромхинондиазидов являются полибромнитрокрезолы. Так при восстановлении трибромнитро-*n*-крезола (**11**) гранулированным оловом в конц. HCl был получен 3,5,6-трибром-2-амино-*n*-крезол (**27**) с выходом 60 %. Его диазотирование проводили при действии NaNO_2 в конц. H_2SO_4 . При этом был получен хинондиазид (**3**) с выходом 74 %.



Таким образом, опробованный метод синтеза достаточно удобен, даёт удовлетворительные выходы целевых соединений на всех стадиях, поэтому может быть рекомендован для получения других родственных полибромхинондиазидов, в том числе и из иных представленных в настоящей работе полибромнитрофенолов.

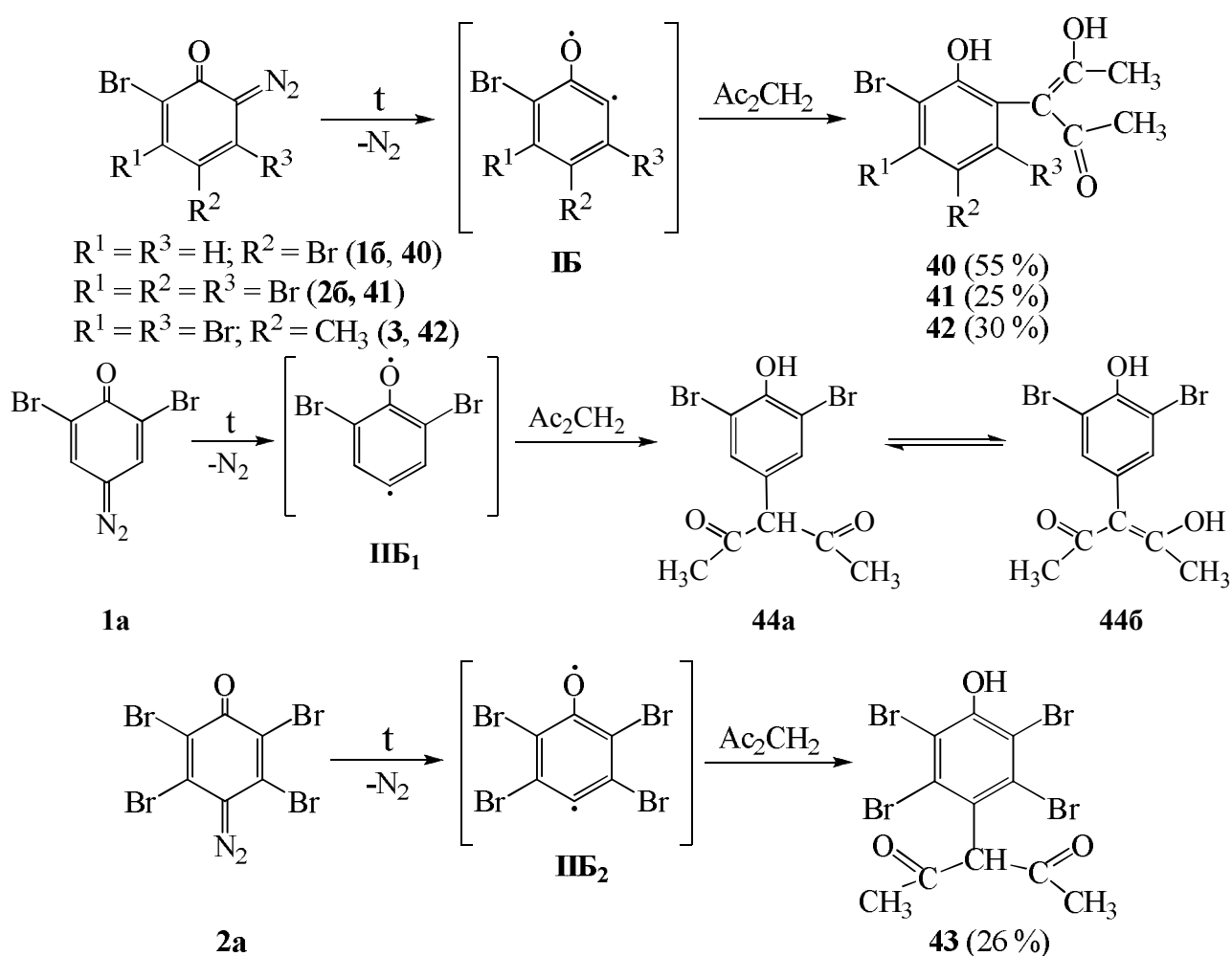
5. Реакции полибромхинондиазидов

Мы исследовали термолиз хинондиазидов (**16**, **26**, **3**) в некоторых растворителях–реагентах. Он сопровождается элиминированием азота и приводит к образованию промежуточных кетокарбенов, существующих как в 1,3-диполярной (**IA**), так и бирадикальной (**IB**, **IB'**) формах. Реакционные смеси нагревали в течение 3 ч при 150 °С в запаянных стеклянных ампулах в присутствии 10-кратного мольного избытка растворителя–диполярофила. В качестве диполярофилов были использованы ацетонитрил, бензонитрил, фенилацетилен, стирол. В каждом случае с удовлетворительными выходами были получены продукты гетероциклизации (**28–39**).



Строение продуктов (**28–39**) подтверждается методами ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и данными элементного анализа.

Особенности взаимодействия полибромированных хинондиазидов с соединениями, содержащими активированную метиленовую группу, изучены нами на примере реакций соединений (**1a, б**, **2a, б**, **3**) с ацетилацетоном. Реакции проводили в течение 2 ч при 90 °С при использовании избытка реагента-растворителя. При этом с удовлетворительными выходами были получены соответствующие продукты внедрения в СН-связь ацетилацетона – функционализированные полибромарены (**40–44**).



По спектрам ЯМР ^1H установлено, что соединения (**40–42**) в растворе существуют полностью в енольной форме, соединение (**43**) – полностью в кетонной форме, а продукт внедрения хинондиазида (**1a**) в растворе присутствует в виде смеси кетонной (**44a**) и енольной (**44b**) форм в соотношении 1 : 5.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии 2,4,6-трибромфенола, пентабромфенола, тетрабром-*n*-крезола и тетрабром-*o*-крезола с избытком NaNO_2 в ледяной CH_3COOH при 20 °С образуются продукты окислительного нитрозодебромирования – полибромзамещенные *o*- и *n*-нитрофенолы.

2. Нитрозирование 3,5-дибром-2-гидрокси- и 2,6-дибром-4-гидроксибензойных кислот и/или их натриевых солей при действии NaNO_2 в ледяной CH_3COOH при 20 °С сопровождается перегруппировками промежуточных *инсо*-нитрозокомплексов и приводит к продуктам окислительного нитрозодекарбоксилирования и нитрозодебромирования – изомерным дибромзамещенным нитрофенолам с примесью бромнитрогидроксибензойных кислот. В разбавленной CH_3COOH единственным продуктом нитрозирования 2,6-дибром-4-гидроксибензойной кислоты является 2,6-дибром-*n*-хинонмонооксим.

3. Взаимодействие тетрабром-*o*- и -*n*-гидроксибензойных кислот с NaNO_2 в ледяной CH_3COOH при 20 °С сопровождается перегруппировками промежуточных *инсо*-нитрозокомплексов и протекает по двум параллельным направлениям: окислительного и неокислительного нитрозодекарбоксилирования, что приводит соответственно к тетрабромхинондиазиду и двум изомерным тетрабромнитрофенолам с существенным преобладанием хинондиазида. Их натриевые соли реагируют с NaNO_2 в разбавленной CH_3COOH с образованием тетрабром-*o*-хинондиазида и тетрабром-*n*-хинонмонооксима соответственно.

4. Разработаны удобные препаративные методы восстановления полиброммированных нитрофенолов в полибромаминофенолы, диазотированием которых NaNO_2 в конц. H_2SO_4 получены соответствующие полибромхинондиазиды.

5. Термолиз полиброммированных *o*-хинондиазидов приводит к кетокарбенам, которые реагируют с типичными диполярфилами с образованием продуктов [3+2]-циклоприсоединения. При термолизе полиброммированных *o*- и *n*-хинондиазидов в избытке ацетилацетона образуются продукты внедрения промежуточных кетокарбенов по активированной метиленовой группе.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. *Шишкин В.Н., Фадин М.В.* Перегруппировки при нитрозодекарбоксиилировании изомерных дибромгидроксibenзойных кислот // Журн. органической химии. – 2005. – Т.44, вып. 5.– С. 697–701.
2. Патент РФ на изобретение №2426723. Способ получения 2,3,5,6-тетрабром-4-нитрофенола / *В.А. Васин, И.В. Тарасова, М.В. Фадин.* Опубл. 20.08.2011. Б.И. №23, Ч2. – С. 630.
3. *Фадин М.В., Шишкин В.Н.* Перегруппировки при нитрозодекарбоксиилировании изомерных дибромгидроксibenзойных кислот // Тезисы докладов XVI Российской молодежной научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”, посвященной 85-летию со дня рождения профессора В. П. Кочергина. – Екатеринбург, 2006. – С. 360.
4. *Фадин М.В., Тарасова И.В., Васин В.А.* О нитрозодекарбоксиилировании тетрабром-*o*- и *n*-гидроксibenзойных кислот // Сб. тезисов докладов Международной конференции по химии «Основные тенденции развития химии в начале XXI века». 21–24 апреля 2009 г. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 465.
5. *Фадин М.В., Костина О.М., Тарасова И.В., Васин В.А.* О некоторых превращениях дибромхинондиазидов // Тезисы докладов Всероссийской молодежной конференции-школы «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века». – Санкт-Петербург, 2010. – С. 111.
6. *Фадин М.В., Тарасова И.В., Васин В.А.* Нитродебромирование и окислительное нитрозодебромирование тетрабром-*o*- и *n*-крезолов // Тезисы докладов Всероссийской молодежной конференции-школы «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века». – Санкт-Петербург, 2010. – С. 163.
7. *Фадин М.В., Васин В.А.* Синтез и некоторые превращения *o*- и *n*-пербромхинондиазидов // Тезисы докладов V международного симпозиума «Химия алифатических diaзосоединений: достижения и перспективы», посвященного 100-летию со дня рождения профессора И.А. Дьяконова. – Санкт-Петербург, 2011. – С. 113.