

УДК 547.567

© 1991 г.

НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ХИНОНОВ

Кутырев А. А., Москва В. В.

Обобщены и систематизированы результаты исследований реакций нуклеофильного присоединения и замещения хинонов. Основное внимание уделено выявлению тенденций и закономерностей протекания реакций с позиции современных представлений о химических процессах.

Библиография — 188 ссылок.

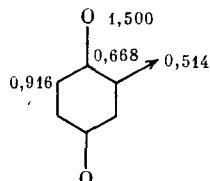
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	134
II. Реакции нуклеофильного присоединения хинонов	135
III. Реакции нуклеофильного замещения хинонов	158

I. ВВЕДЕНИЕ

Хиноны широко распространены в природе и производятся химической промышленностью всех развитых стран. Исторически первым и до сих пор главным является применение хинонов в качестве органических красителей. В настоящее время хиноидные соединения применяют в качестве красителей и люминофоров в цветной фотографии, электрофотографии, в оптических квантовых генераторах (лазерах), жидкокристаллических и фотохромных материалах, сцинтиляторах [1—5]. Однако значение хинонов не ограничивается химией красителей. Бурный подъем переживают исследования биологической активности хинонов. И не только в связи с открытием витаминов группы K, но также лекарственных, гербицидных, фунгицидных, росторегулирующих препаратов [6—16]. Соединения ряда хинонов применяют как аналитические реагенты, модификаторы полимеров, фоторезисторы, катализаторы реакций [17—21]. Галоген- и цианхиноны используют в органическом синтезе в качестве незаменимых дегидрирующих реагентов: 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинон является самым сильным органическим окислителем [22]. Нет сомнений, что области применения хинонов будут продолжать расширяться.

Из молекулярной диаграммы 1,4-бензохинона, вычисленной с помощью простого метода ЛКАО-МО, видно, что по распространению π -электронной плотности молекула хинона является очень неоднородной [23].



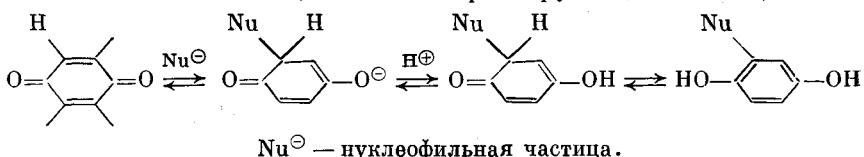
Широкий интервал значений электронной плотности предполагает широкий спектр химических превращений хинонов. И действительно, хиноны участвуют во множестве гомолитических и гетеролитических реак-

ций. В настоящей работе дан обзор наиболее интересного типа гетеро-литических реакций — нуклеофильных процессов, на примере которых ярко проявляется богатая синтетическая химия хинонов. Электрофильные реакции менее разнообразны, так как они, как правило, ограничены рамками взаимодействия хинонов с водород- и металлоксодержащими восстанавливающими реагентами, превращающими хиноны в гидрохиноны или семихиноновые комплексы [24–37].

В современной обзорной литературе, касающейся различных областей химии и применения хинонов, практически отсутствуют сведения о нуклеофильных и электрофильных реакциях хинонов [38–43]. В настоящей работе делается попытка частично ликвидировать этот пробел. В обзоре представлены результаты исследований реакций хинонов с нуклеофильными реагентами, приведено обобщение имеющихся данных с позиций современных представлений о химических процессах.

II. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ХИНОНОВ

Ниже представлена общая схема взаимодействия 1,4-хинонов с нуклеофильными аддендами (аналогично реагируют 1,2-хиноны).



Конечная стадия изображена на схеме как обратимый процесс, который в действительности, как правило, необратим, так как ведет к образованию стабильной ароматической системы. В том случае, когда противоположном нуклеофильной частицы является не протон, а другой электрофил, общий вид схемы сохраняется, меняются лишь детали.

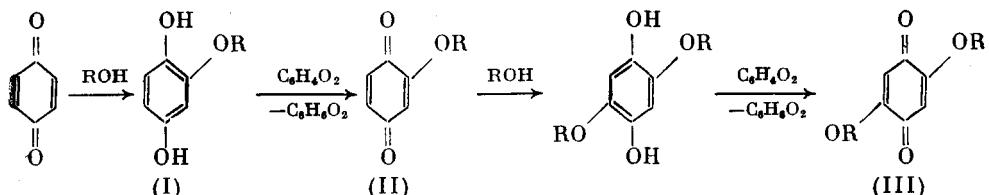
Методом ССП в базисе ОСТ-ЗГ рассчитаны коэффициенты высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей замещенных 1,4-бензохинона и 1,4-нафтохинона, по которым выведены закономерности ориентирующего влияния заместителей на реакции присоединения нуклеофилов. Согласно расчетным данным, для замещенного во втором положении 1,4-бензохинона активность положений соответствует ряду $5 > 2 > 6$ в случае донорных и $3 > 6 > 5$ в случае акцепторных или непредельных заместителей. Второе положение 1,4-нафтохинона активируется донорными заместителями у C(2) и C(6) и акцепторными и непредельными заместителями у C(5). Положение 3 активирует донорные заместители у C(5); анти-5-OH действует как донор, син-5-OH — как акцептор [44].

Результаты расчета находятся в общем согласии с теорией резонанса и, как будет видно далее, подтверждаются экспериментальными данными за исключением случая нуклеофильного присоединения по углероду, несущему донорный заместитель.

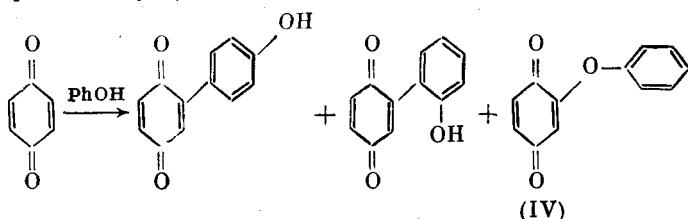
1. Реакции с O-нуклеофилами

Прямое присоединение воды к хинонам, ведущее к аддукту, невозможно, если исключить один случай, не имеющий препаративного значения [45]. Первичные спирты реагируют с хинонами только в присутствии катализаторов: цинка, кадмия, кальция, магния. Без катализаторов протекает взаимодействие с очень активным 2-ацетил-1,4-бензохиноном. Общая схема реакции включает первоначальное нуклеофильное присоединение спирта к хинону с образованием аллоксигидрохинона (I),

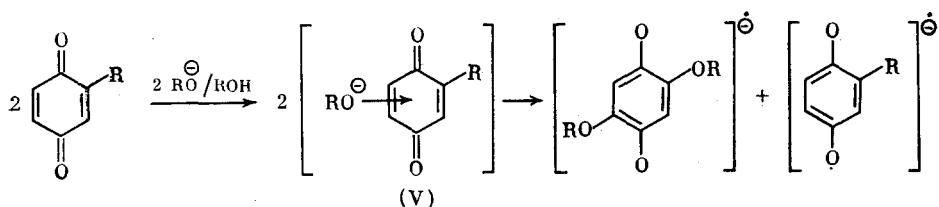
с последующим окислением его исходным хиноном до алкооксихиона (II). Затем присоединяется еще одна молекула спирта с образованием конечного 2,5-диалкоокси-1,4-бензохинона (III).



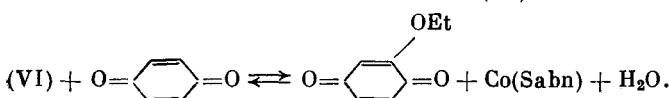
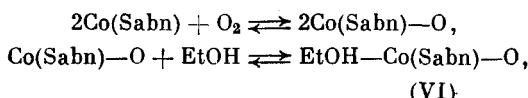
Вторичные спирты реагируют с хинонами в исключительных случаях, третичные спирты не взаимодействуют. В реакции фенолов с хинонами образуются в основном С-арилированные хиноны. Выход продуктов арилоксилирования (IV) составляет не более 5% [45].



Кинетическое изучение реакции 1,4-хинонов с алкоголят-анионами в спирте показало, что схема процесса предполагает первоначальное образование комплекса с переносом заряда (V) между 1,4-хиноном и алкоголят-анионом с последующим превращением его в семихиноновые радикалы, соотношение которых зависит от природы алкоголят-аниона, заместителей в 1,4-хиноне, свойств среды [46].



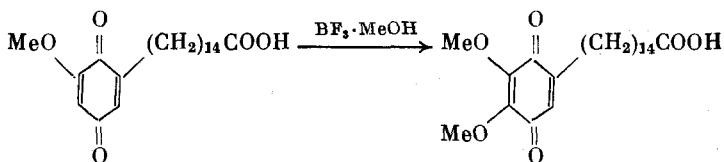
В отсутствие катализатора 1,4-бензохинон практически не реагирует с этиловым спиртом. В присутствии бис-(N,N-салицилиденэтилендиамина) кобальта Co(Sabn) и кислорода реакция протекает легко. Считают, что процесс осуществляется в три стадии:



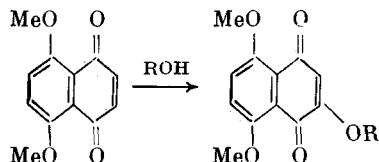
Скорость реакции определяется последней стадией. Полагают, что комплекс Co(Sabn) с O₂ (2:1) и в твердом состоянии и в спиртовых растворах представляет собой димер со связью Co—O—O—Co. Для разрыва связи O—O с образованием комплекса (VI) необходима атака спиртом по атому Co, которая из-за стерических препятствий затрудня-

ется с ростом спиртового радикала, что приводит к снижению выхода продуктов. Взаимодействие Co(Sabn) со спиртами с обратимым образованием комплекса доказано данными спектроскопии ПМР. Добавление хлороформа, дающего прочный аддукт с Co(Sabn) или бензола, также связывающегося с Co(Sabn), приводит к вытеснению кислорода из активного комплекса и замедлению реакции [47].

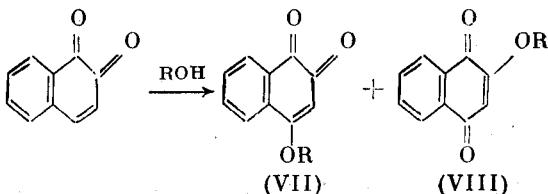
Для катализа реакций хинонов со спиртами используют трехфтористый бор. Благодаря комплексу $\text{BF}_3 \cdot \text{MeOH}$ удается успешно метоксилировать замещенные 1,4-бензохиноны [48].



1,4-Нафтохиноны, имеющие донорные заместители в положениях 5 и 8, взаимодействуют со спиртами с образованием 2-алкоксизамещенных 1,4-нафтохинонов, если катализатором служит серная кислота с добавкой сульфата железа [49].



1,2-Хиноны, как и 1,4-хиноны, вступают в реакцию со спиртами в присутствии катализаторов. В работе [50] изучено влияние смеси иодата натрия и солей металлов CoCl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{GeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на реакцию 1,2-нафтохинона со спиртом. Выход 4-алкокси-1,2-нафтохинона (VII) растет в ряду слева направо и составляет для катализаторов CoCl_2 — 3%; $\text{CeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 79%. Без катализаторов хинон (VII) не образуется. При увеличении времени и температуры реакции наряду с хиноном (VII) образуется 2-алкокси-1,4-нафтохинон (VIII).

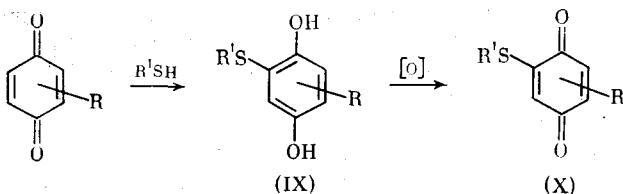


Алкоголиз аценафтенхинона и аналогичного по структуре *o*-плейадиенхинона ведет к получению соответствующих ацеталей хинонов [51].

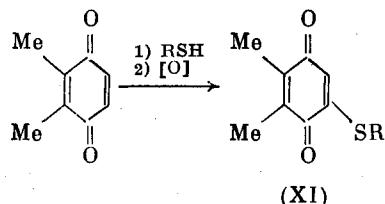
2. Реакции с S-нуклеофилами

a) С тиолами

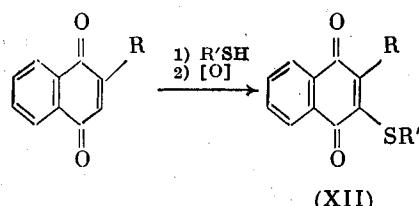
Тиоспирты и тиофенолы реагируют с 1,4-хинонами с образованием продуктов 1,4-строения (IX), которые в ходе реакции окисляются кислородом воздуха или исходным хиноном в соответствующие алкилтио-, арилтио-хиноны (X).



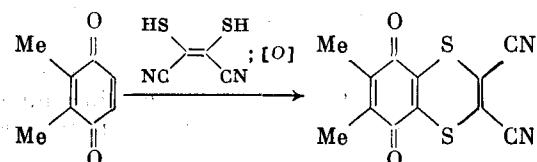
Если использовать избыток тиола, то в зависимости от природы заместителя в исходном хиноне могут образоваться продукты с тиогруппами в различных положениях. Наблюдается следующая закономерность: хиноны с донорными заместителями дают в основном 2,5-изомеры, хиноны с акцепторными заместителями – 2,3-изомеры, и в том и в другом случае образуются также 2,6-изомеры. 1,4-Хиноны с алкилтио- и арилтиогруппами в боковой цепи привлекают внимание не только химиков, но и микробиологов и фармацевтов, так как у исследуемых соединений обнаружена высокая биологическая активность. В частности продукты реакции 2,3-диметил-1,4-бензохинона с тиофенолами обладают ингибирующим эффектом по отношению к ферментам сукциноксидазе и НАД-оксидазе, лучший результат показали соединения (XI), R-нафтил-2 [52].



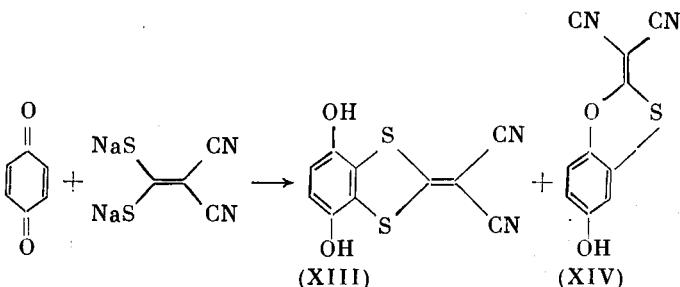
Противомикробная активность обнаружена у замещенных нафтохинонов (XII), полученных по схеме [53, 54].



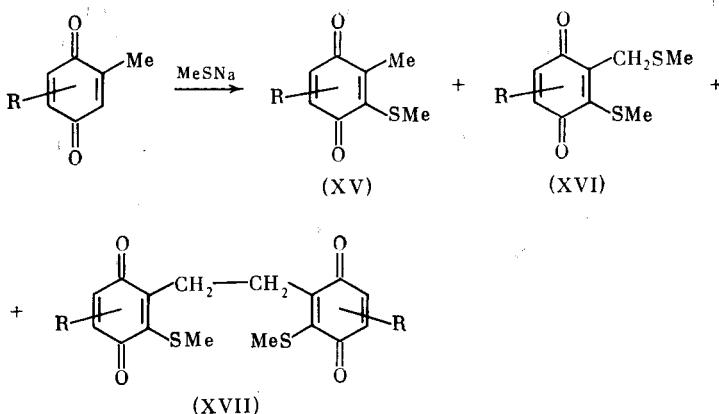
Если реакции тиолов с хинонами включают две стадии — присоединения и окисления, то дитиолы взаимодействуют в четыре этапа: 1) присоединение к хинону одной меркаптогруппы; 2) окисление интермедиата; 3) присоединение другой меркаптогруппы; 4) окисление в конечный продукт. По такой схеме динитрил 2,3-димеркартомалеиновой кислоты взаимодействует с 2,3-диметил-1,4-бензохиноном, в результате чего образуется представитель редкого класса соединений 1,4-дитиабензо-5,8-хинонов [55].



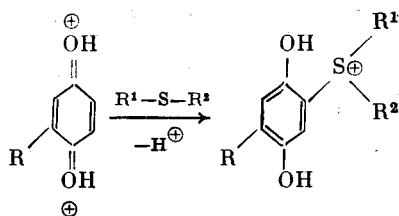
Дитиолаты металлов реагируют с хинонами более сложно, продуктами реакции являются бензо-1,3-дитиол (XIII) и бензо-1,3-оксатиол (XIV), выделенные из реакционной смеси с выходом соответственно 40 и 20% [56].



Тиолаты металлов — очень активные нуклеофильные реагенты, поэтому их реакции с хинонами намного менее селективны, чем реакции тиолов. Основными продуктами взаимодействия тиометилата натрия с метилзамещенными хинонами являются продукты присоединения — окисления (XV)–(XVII) и замещения боковой цепи хиона (XVI) [57, 58].



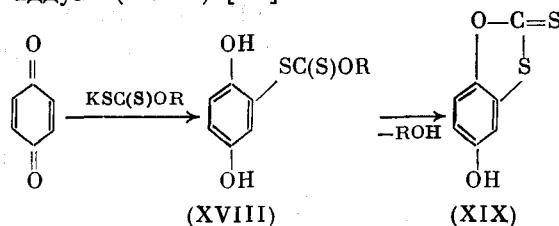
Сульфиды, напротив, инертны по отношению к хинонам, но активирование последних семидесятипроцентной серной кислотой ведет к осуществлению взаимодействия с образованием сульфониогидрохиона [45, 59].



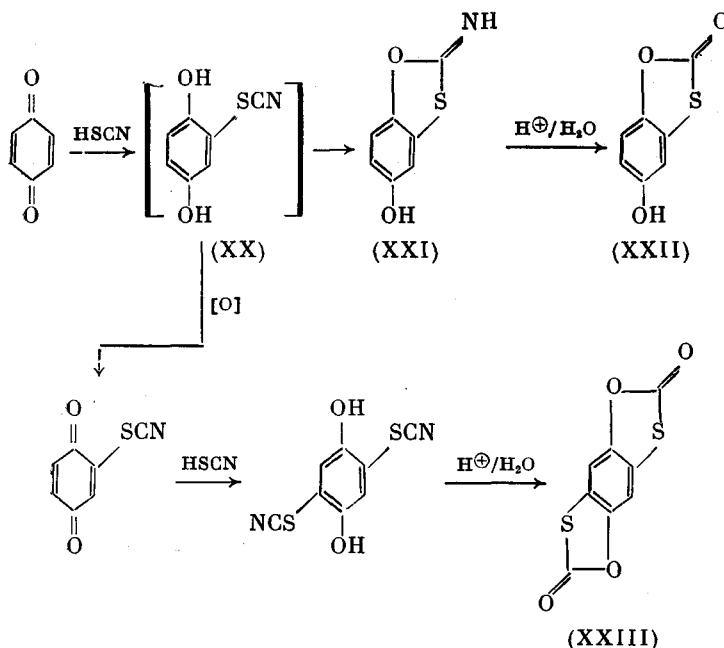
б) С тиоловыми кислотами

В этом разделе рассматриваются реакции хинонов с SH-кислотами, содержащими двухвалентную серу. 1,4-Хиноны взаимодействуют с дитиокарбоновыми кислотами и их солями. В реакции с ксантогенатом калия образуется продукт конденсации (XIX), предшественником которого

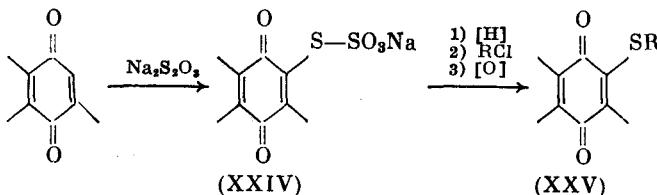
то является 1,4-аддукт (XVIII) [45]



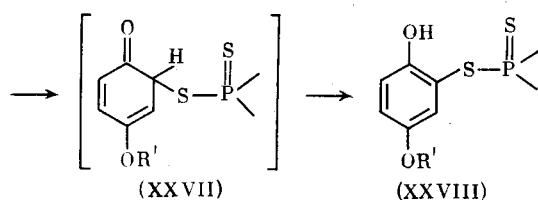
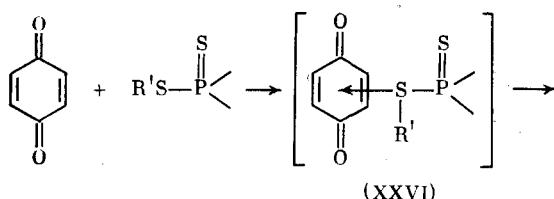
Взаимодействие родановодорода с 1,4-бензохиноном дает не роданогидрохинон (XX), как можно было ожидать, а бензо-1,3-оксатиолы (XXII), (XXIII). В зависимости от условий проведения реакции получаются продукты (XXI), (XXII) или (XXIII) [60].



Нуклеофильным центром тиосульфатаниона является тиольная сера, поэтому реакция тиосульфата натрия с хинонами ведет к образованию сульфотиогидрохинона (XXIV), который в некоторых случаях используют для синтеза алкилтио-1,4-бензохинонов (XXV) [45]

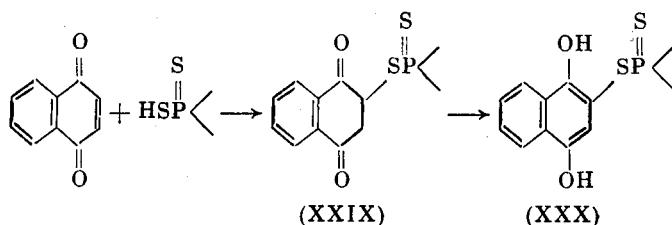


Представляет интерес взаимодействие дитиофосфорных кислот и их trimethylsilyловых эфиров с хинонами. Подробное исследование реакции кинетическим и спектрофотометрическим методами показало, что сначала происходит образование комплекса *n* – π -типа (XXVI), который переходит в интермедиат (XXVII) и далее конечный аддукт 1,4-строения (XXVIII).

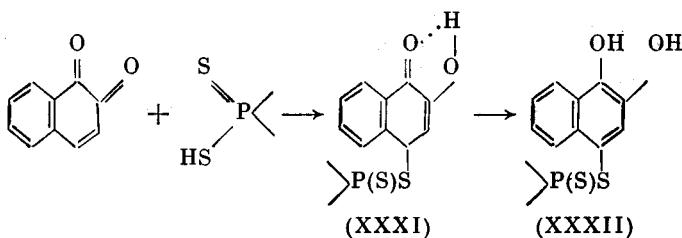


R' = H, SiMe₃

Взаимодействие с 1,4-нафтохиноном происходит по иной схеме.



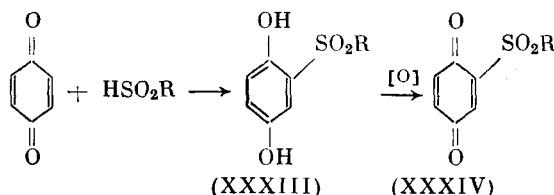
Вначале образуется продукт присоединения по связи C=C хиона (XXIX), который превращается в тиофосфорилированный дигидрокси-нафталин (XXX). Своеобразно реагируют дитиокислоты фосфора с 1,2-нафтохиноном. Зафиксированный методом ИК-спектроскопии интермедиат (XXXI) с течением времени изомеризуется в конечный продукт 1,4-присоединения (XXXII).



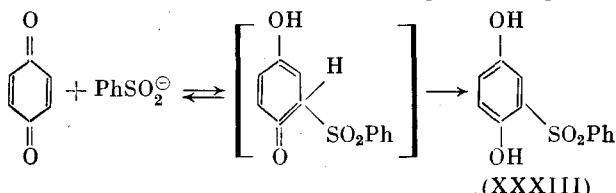
Стабильность енольной формы промежуточного соединения (XXXI) обусловлена выигрышем в энергии системы за счет образования прочного внутримолекулярного Н-комплекса [61–63].

в) С сульфиновыми кислотами и солями сернистой кислоты

Нуклеофильное присоединение сульфиновых кислот к 1,4-бензохинону происходит легко в отсутствие катализаторов и приводит к образованию 2,5-дигидрокси-1-алкил(арил)сульфонилбензолов (XXXIII), которые могут быть переведены в соответствующие сульфонилхиноны (XXXIV).

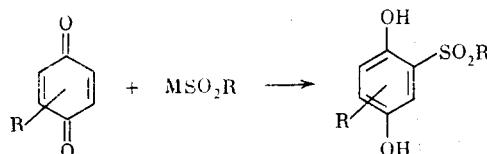


Благодаря изотопно-кинетическим исследованиям удалось установить схему реакции фенилсульфиновой кислоты с 1,4-бензохиноном в водной среде. Сначала происходит обратимое присоединение сульфинат-аниона к углероду хиона с образованием неустойчивого аддукта, который затем изомеризуется в конечный сульфонилгидрохинон (XXXIII).



Скорость реакции описывается уравнением второго порядка, первого по каждому из реагентов. В зависимости от pH среды меняется лимитирующая стадия реакции. Так, например, при значении pH ниже 3,1 скорость определяющей является стадия присоединения, при pH выше 4,0 лимитирующей становится стадия изомеризации [64].

Соли сульфиновых кислот являются более сильными нуклеофильными аддендами, чем сами кислоты. Они реагируют с хинонами с образованием сульфонилгидрохинонов [65]



где М – щелочной, щелочно-земельный металл или органический катион. Хлорметансульфиновая, гидроксиметансульфиновая кислоты и другие сульфениильные соединения взаимодействуют с 1,4-бензохиноном, давая неустойчивые аддукты 1,4-строения, претерпевающие внутри- и межмолекулярную реакции конденсации с образованием соответствующих сульфонов (XXXV), (XXXVI) [45].

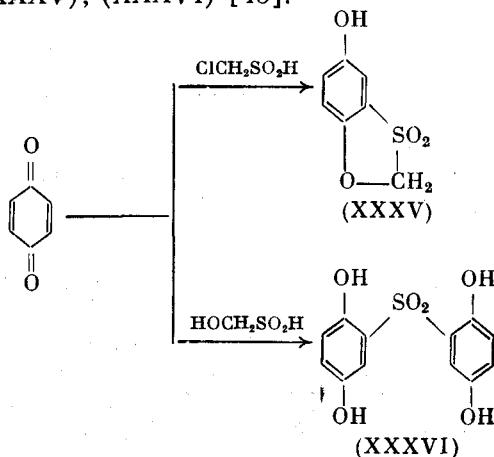
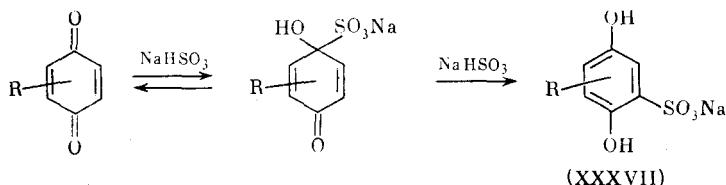
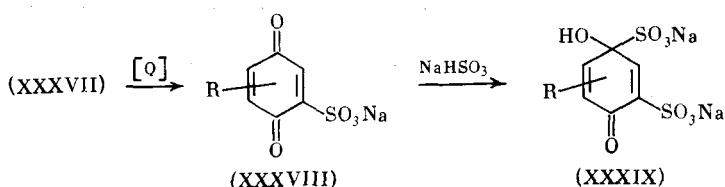


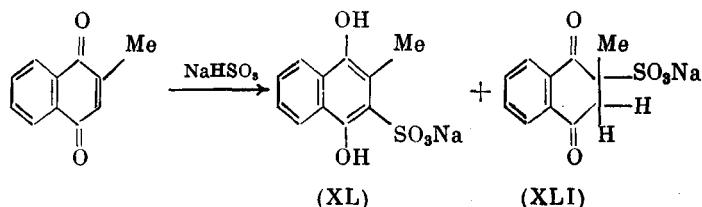
Схема реакции сульфита натрия с 1,4-бензоинонами включает быстрое обратимое образование карбонил-бисульфитного аддукта и последующее присоединение к нему сульфит-аниона, ведущее к конечному моносульфонату гидрохинона (XXXVII) [66, 67].



Исследование реакции в буферных растворах с pH 5–10 показало, что в реакционной смеси образуется вещество (XXXIX) с высокой восстанавливающей способностью. Его редокс-потенциал более отрицателен, чем потенциал гидрохинона, на основании чего сделан вывод, что вещество (XXXIX) играет важную роль в механизме действия гидрохинонового проявителя. Как полагают, соединение (XXXIX) образуется после окисления моносульфоната гидрохинона (XXXVII) и последующего присоединения гидросульфита натрия по карбонильной группе хиона (XXXVIII) [68].

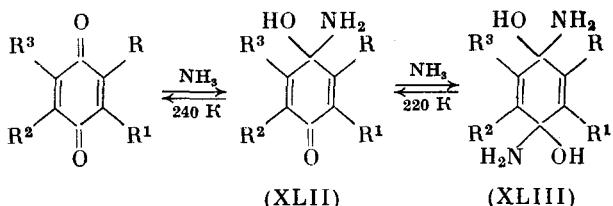


В реакции сульфита натрия с 2-метил-1,4-нафтохиноном наряду с продуктом нормального 1,4-присоединения (XL) зафиксирован 1,2-аддукт (XLI), образующийся в результате редкого нуклеофильного присоединения к углерод-углеродной двойной связи хиона [68].

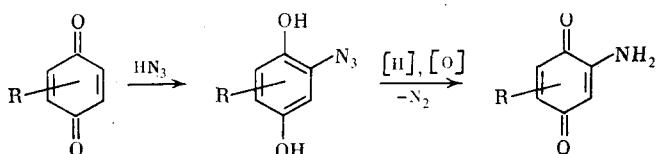


3. Реакции с N-нуклеофилами

Газообразный аммиак взаимодействует с незамещенными хинонами с образованием аморфных продуктов неустановленной структуры. Жидкий аммиак реагирует с замещенными 1,4-бензохинонами при температуре 240 К и дает аддукты состава 1:1 (XLII). При температуре реакционной смеси 220 К образуется диаддукт (XLIII). Реакция обратима: при добавлении хлористого метилена и последующей откачке аммиака выделен исходный 1,4-бензохинон [69].

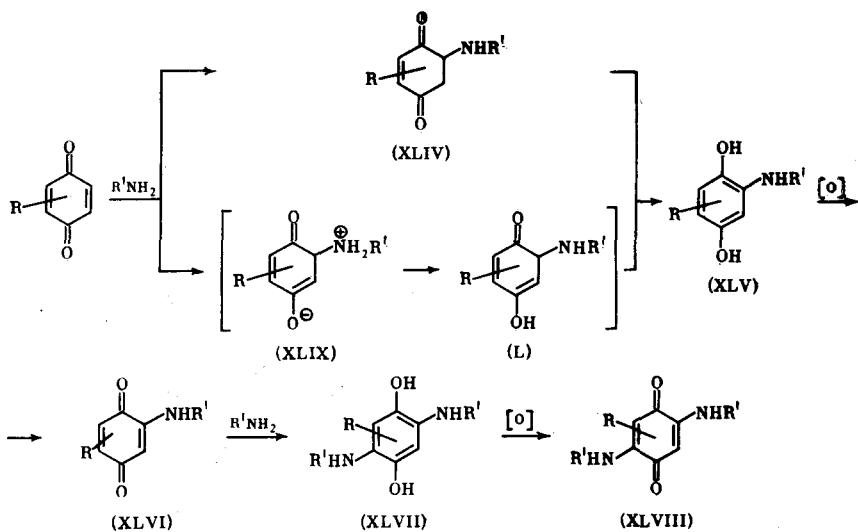


Нуклеофильная реакция присоединения азотистоводородной кислоты к 1,4-хинонам является основным методом получения азидохинонов, из которых затем можно синтезировать аминохиноны [45, 64].



а) С первичными аминами

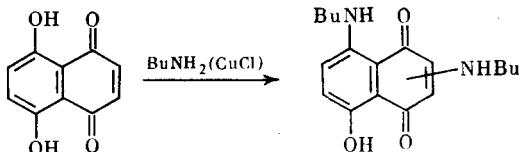
1,4-Бензохиноны реагируют с первичными алифатическими аминами с образованием 2,5-диамино-1,4-бензохинонов (XLVIII), которые получаются при окислении 2,5-диаминогидрохинонов (XLVII). Первоначально образующиеся продуктыmonoаминирования (XILV), (XLVI) выделить не удается [70]. Вероятно, по этой причине до сих пор не известен 2-амино-1,4-бензохинон.



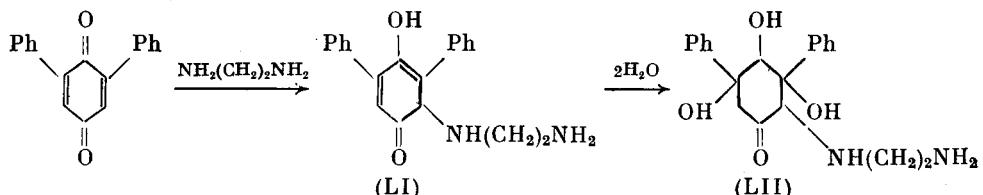
Как полагают, механизм реакции включает начальное присоединение амина к углерод-углеродной двойной связи с образованием интермедиата (XLIV), который изомеризуется в аминогидрохинон (XLV), окисляющийся в моноаминохинон (XLVI). Присоединение второй молекулы амина дает диаминохинон (XLVIII) [45]. На наш взгляд, первоначальным актом взаимодействия является образование биполярного продукта (XLIX), изомеризующегося в гексадиенон (L) и далее в аминогидрохинон (XLV). Такая схема реакции соответствует общепринятой

точке зрения на механизм нуклеофильного присоединения к непредельным карбонильным соединениям [71].

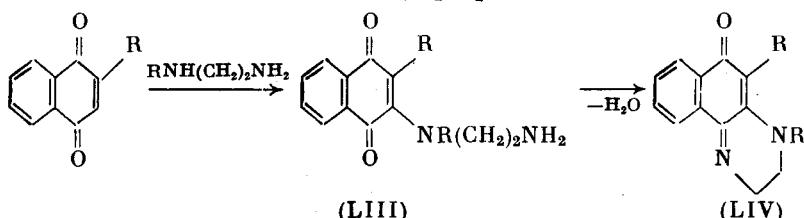
Взаимодействие 1,4-нафтохинонов с алифатическими аминами ведет к образованию 2-амино-1,4-нафтохинонов. Если в 1,4-нафтохиноне присутствуют гидроксизаместители, то проходит не только реакция присоединения-окисления, но и замещения. 5,8-Дигидрокси-1,4-нафтохинон с бутиламином в присутствии двуххлористой меди дает в качестве основного продукта 2(или 3),8-бис-(бутиламино)-5-гидрокси-1,4-нафтохинон. В отсутствие катализатора выход продукта снижается [72].



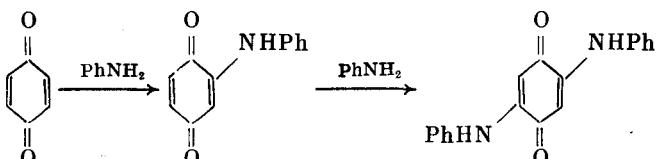
Реакция 1,4-хинонов с алифатическими диаминами ведет к образованию продуктов нетривиальной структуры. При взаимодействии 2,6-дифенил-1,4-бензохинона с 1,2-диаминоэтаном получается промежуточный циклогексадиенон (LI), присоединяющий две молекулы воды с образованием конечного циклогексанона (LII). Аналогичные продукты зафиксированы в случае 1,6-диаминогексана и пиперазина [73].



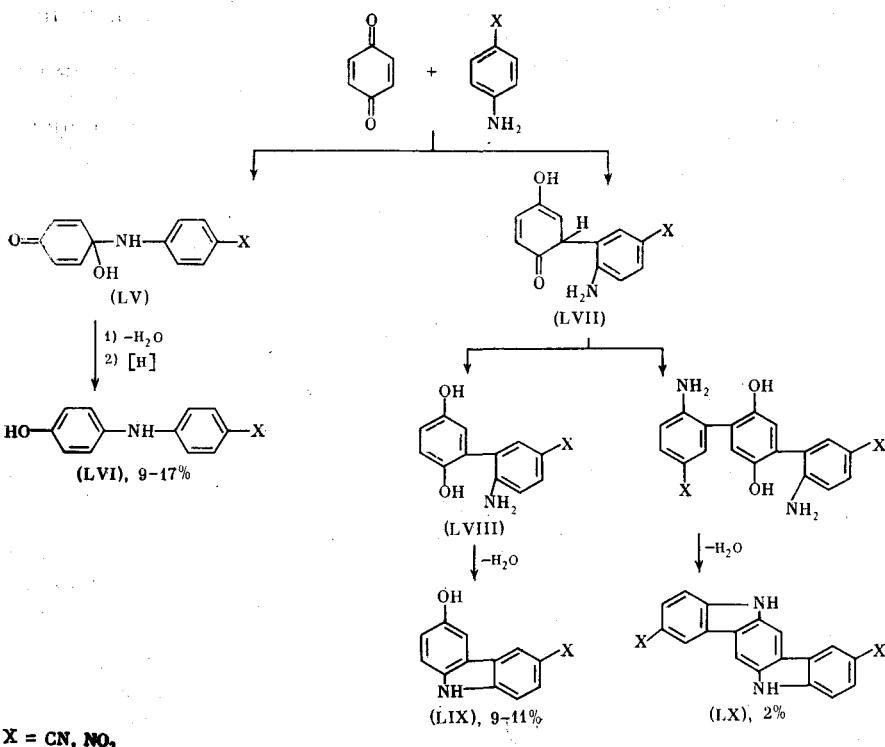
1,4-Нафтохинон с диаминами дает сначала продукт 1,4-присоединения (LIII), который в дальнейшем отщепляет молекулу воды и превращается в циклический хинонимин (LIV) [74].



Ароматические амины менее активны по сравнению с алифатическими в реакциях нуклеофильного присоединения к хинонам. Благодаря относительной инертности анилина удается получить как 2,5-дианилино-1,4-бензохинон, так и 2-анилино-1,4-бензохинон [45].

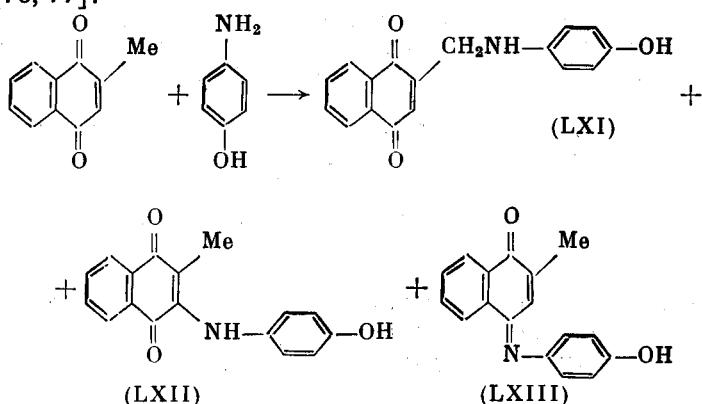


При исследовании взаимодействия замещенных анилинов с хинонами (реакция Неницеску) авторы столкнулись с низкой селективностью процесса и образованием нескольких продуктов [75].

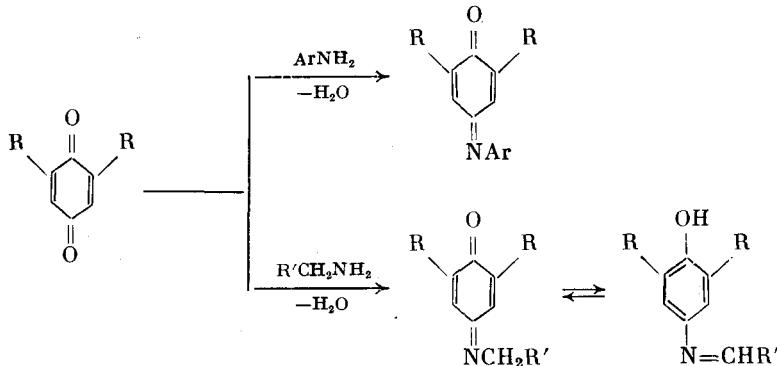


Предложена схема, согласно которой образование конечных продуктов реакции (LVI), (LIX), (LX) происходит в результате процесса, протекающего по двум направлениям: 1) 1,2-присоединение анилина к карбонильной группе хинона дает аминоацеталь хинона (LV), последующая дегидратация и восстановление которого приводят к конечному дифениламину (LVI); 2) 1,4-присоединение анилина к системе сопряженных связей хинона через стадию образования промежуточного циклогексадиенона (LVII) ведет к замещенному гидрохинону (LVIII), который в свою очередь отщепляет молекулу воды и превращается в карбазол (LIX). Если к циклогексадиенону (LVII) присоединяется исходный анилин, то реакция завершается образованием дикарбазола (LX).

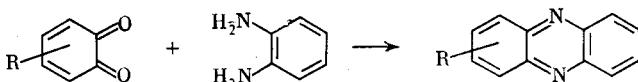
При взаимодействии 2-метил-1,4-нафтохинона с *n*-аминофенолом также образуется несколько конечных продуктов, существование которых является следствием реакций радикального замещения хинона (LXI) и нуклеофильного присоединения хинона (LXII), хинонимин (LXIII) [76, 77].



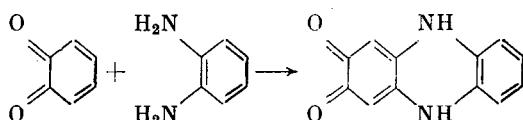
2,6-Дизамещенные 1,4-бензохиноны, в которых невозможно присоединение в 1,4-положение из-за стерических или электронных препятствий, реагируют с первичными ароматическими аминами по пути реакции конденсации [45, 78].



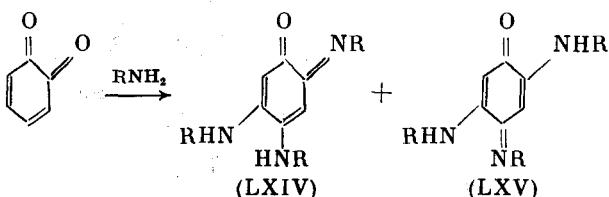
1,2-Хиноны, как и 1,4-хиноны, энергично взаимодействуют с алифатическими, а также ароматическими аминами. Но есть реакция, с помощью которой можно отличить 1,2-хиноны от 1,4-хинонов. При взаимодействии с *o*-фенилендиамином замещенные 1,2-хиноны образуют продукты конденсации – феназины. Для 1,4-хинонов такой процесс невозможен.



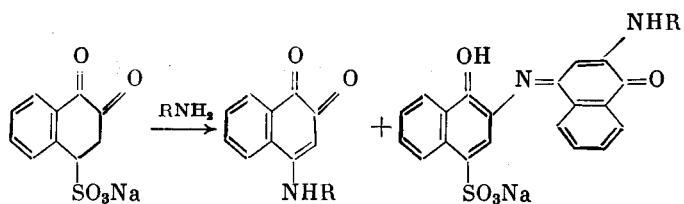
В случае незамещенного 1,2-бензохинона конденсация не осуществляется, а реализуется цепь реакций присоединения-окисления с образованием в итоге продукта циклоприсоединения [45, 64].



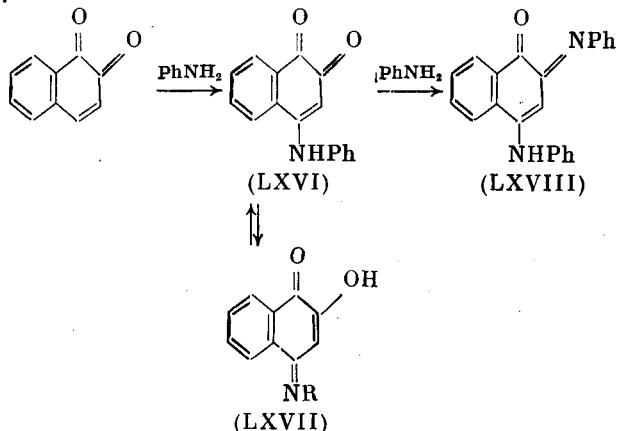
Вообще для незамещенных 1,2-хинонов характерна реакция 1,4-присоединения аминов, которая протекает селективно в случае ароматических аминов и осложняется конкурирующим процессом конденсации в случае алифатических аминов. Например, 1,2-бензохинон с метил-, этил-, пропил- и бутиламиналами дает два типа продуктов: 1,2-хинонимин (LXIV) и 1,4-хинонимин (LXV), которые образовались в результате последовательно протекающих процессов двойного присоединения-окисления и конденсации [79].



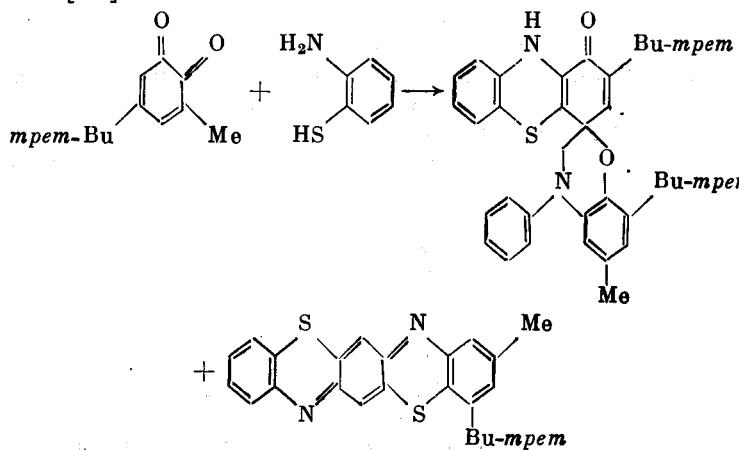
1,2-Нафтохинон и его замещенные реагируют с первичными алифатическими аминами с образованием нескольких соединений, основными из которых являются продукты замещения и конденсации [80].



Анилин присоединяется в 1,4-положение 1,2-нафтохинона, который в результате последующего окисления кислородом воздуха дает 4-анилино-1,2-нафтохинон (LXVI), являющийся единственным конечным продуктом реакции.



Если реакцию проводить в жестких условиях, то удается присоединить еще одну молекулу анилина, что в конечном итоге ведет к образованию хинонимина (LXVIII) [45]. Установлено, что замещенный 1,2-хинон (LXVI) в твердом состоянии и в растворе спирта находится в хиноидной форме, а в растворе трифтормукусной кислоты в форме 1,4-хинонимина (LXVII) [81]. Реакция 1,2-хинонов с аминами с успехом может быть использована для синтеза сложных по структуре соединений, получение которых другим путем затруднено или невозможно. Конденсация эквимольных количеств *o*-аминотиофенола с замещенным 1,2-бензохиноном в присутствии хлорного железа приводит к образованию необычных фенотиазинов [82].

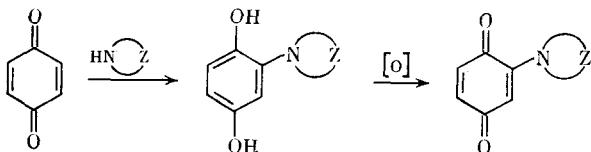


Хиноноксимы с различными заместителями получены по реакции 4-замещенных 1,2-нафтохинонов с этилендиамином [83].

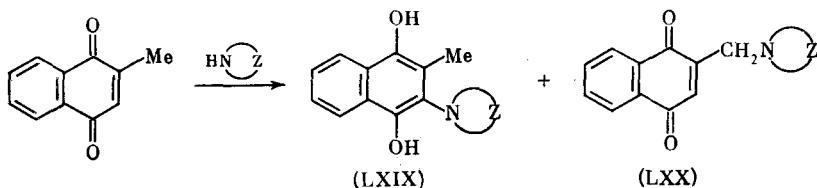
4,4-Ди-(1,2-нафтохинон) взаимодействует с ароматическими аминами, также как другие 4-замещенные 1,2-нафтохиноны, образуя продукты конденсации по карбонильной группе во втором положении [84, 85].

б) С вторичными аминами

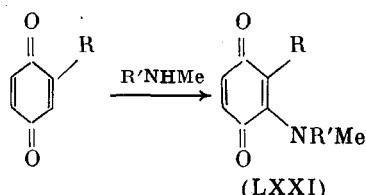
Вторичные амины (C_1-C_4) дают исключительноmonoаминозамещенные 1,4-бензохиноны [64]. В реакции 1,4-бензохинона с гетероциклическими аминами образуются 2-замещенные гидрохиноны, которые на воздухе окисляются в соответствующие хиноны [86].



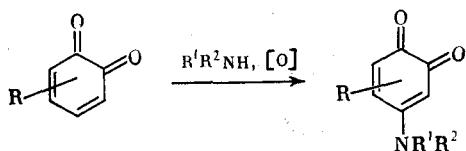
2-Метил-1,4-нафтохинон с пирролидоном, пиперидином, гептаметиленимином дают устойчивые 1,4-аддукты (LXIX) и кроме того продукты замещения атома водорода метильной группы (LXXX) [87].



Исследование реакций хинонов с вторичными аминами дало импульс развитию химии биологически активных хинонов. В результате взаимодействия 1,4-бензохинона, 2-метил-1,4-бензохинона, 2-метил-1,4-нафтохинона и других 1,4-хинонов с аминами, обладающими психофермакологической активностью: десипрамином, нортриптилином, проприлтилином, мапротилином, бензооктамином получены аминохиноны (LXXI) [88–91].



1,2-Хиноны присоединяют вторичные амины с образованием 1,4-аддуктов, которые на воздухе превращаются в 4-амино-1,2-бензо(нафто)хиноны [45].

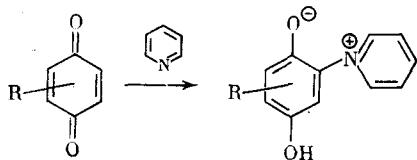


в) С третичными аминами и пиридином

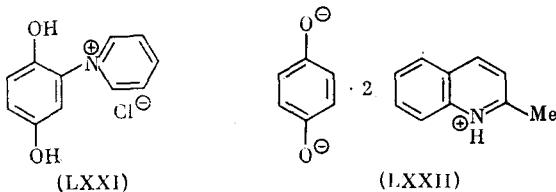
Третичные амины в отличие от первичных и вторичных не образуют с хинонами продукты нуклеофильного присоединения. Тем не менее они взаимодействуют с хинонами и дают комплексы с переносом заряда

состава 1 : 1 или 1 : 2. В некоторых случаях комплексы выделены и охарактеризованы в индивидуальном состоянии [92], но чаще всего зафиксированы спектральными методами. Спектральные полосы комплексов относятся к переходу $n - \pi^*$ -типа с ВЗМО донора (амина) на НСМО акцептора (хинона). Прочность комплексов сильно зависит от донорно-акцепторных свойств пары хинон–амин [93].

Реакция хинонов с пиридином, как с третичным амином, не имеющим подвижного водорода, интересна тем, что не останавливается на стадии комплексообразования, а идет далее, формируя продукт биполярной структуры.



В присутствии соляной кислоты получается хлорид 2-пиридиногидрохиона (LXXI). Аналогичные аддукты образуются в реакции хинонов с хинолином. При взаимодействии с хинальдином зафиксирована соль (LXXII) [45].

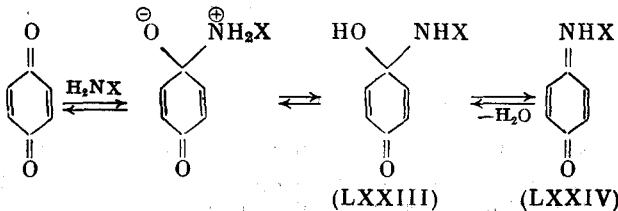


Комплексы с переносом заряда зафиксированы не только в реакциях с участием третичных, но и других аминов: анилина, толуидина, этиламина, диэтиламина, пиперидина, поливинилпиритида [94–96].

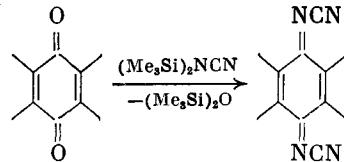
Таким образом, общая схема реакции нуклеофильного присоединения аминов к хинонам, рассмотренная выше, может быть дополнена стадией образования комплекса с переносом заряда. Следует только учесть, что комплексообразование наблюдается не во всех реакциях аминов с хинонами.

г) С цианамидом, гидроксиламином, гидразинами и гидразидами

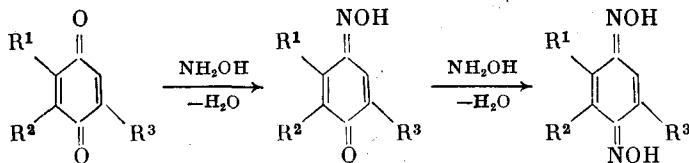
В данном разделе рассматриваются N-нуклеофилы общей формулы H_2NX , где $X = CN$; OH, NRR', NHC(O)R, NHP(O)R₂, которые в реакциях с хинонами присоединяются не по сопряженной системе двойных связей C=C=C=O, а по карбонильной группе. Схема взаимодействия включает несколько обратимых стадий, из которых ключевыми являются нуклеофильное присоединение атома азота к углероду карбонильной группы с образованием хинола (LXXXIII) и дегидратация хинола с образованием хинонимина (LXXXIV).



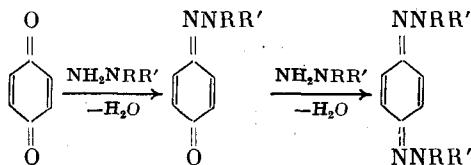
Хиноны не реагируют с цианамидом, но взаимодействуют с кремнийорганическими производными [97].



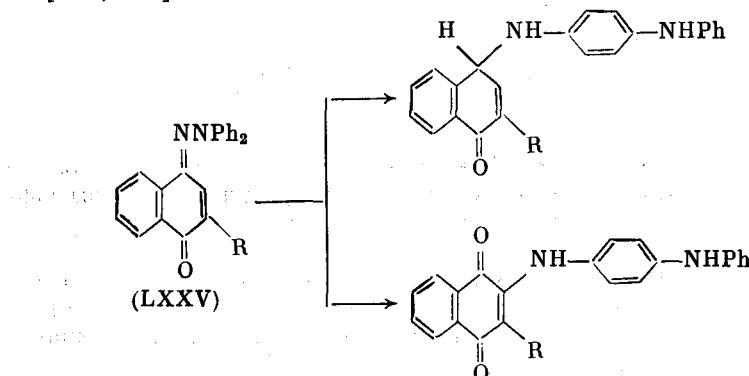
Гидроксиламин переводит хиноны в хинонмоно- и хинонди-оксимы, которые представляют значительный интерес, так как являются исходными соединениями в синтезе некоторых ароматических динитрозосоединений. Более подробно об оксимировании хинонов можно прочитать в монографии [98].



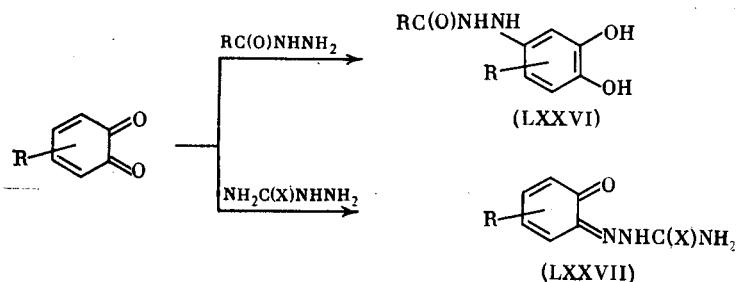
Производные гидразина образуют с 1,4-хинонами моно- и дигидразоны хинонов [99].



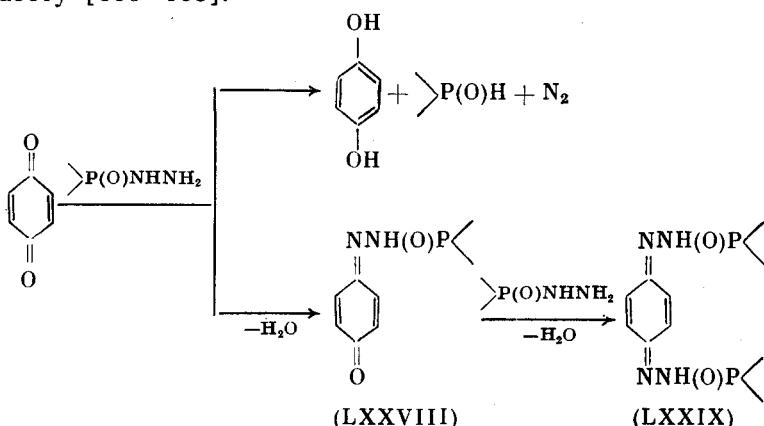
В некоторых случаях, в частности, в реакциях с участием фенилгидразина наблюдается окислительно-восстановительный процесс [100–103]. Обращает на себя внимание реакция 1,4-нафтохинонов с дифенилгидразином. Продукты конденсации (LXXV) в зависимости от природы радикала в хиноне претерпевают семидиновую и прототропную перегруппировки [104, 105].



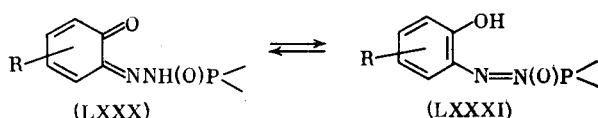
На структуру продуктов взаимодействия производных гидразина с 1,2-хинонами большое влияние оказывает характер реагента. Под действием гидразина 1,2-хиноны восстанавливаются в пирокатехины. Ацилгидразины превращают 1,2-хиноны в 1,2-диокси-3-ацилгидразинобензолы (LXXVI), в реакциях с участием семикарбазидов и тиосемикарбазидов получаются семикарбазоны хинонов (LXXVII) [45].



Своеобразно реагируют с хинонами фосфорилированные гидразины. В мягких условиях происходит конденсация с образованием фосфорилированных гидразонов хиона (LXXVIII), (LXXIX), при температуре выше 20° С в полярных растворителях реализуется окислительно-восстановительная реакция, приводящая к гидрохинону, фосфористым кислотам и азоту [106–108].



В случае 1,2-хинонов образуются продукты моногидразонной структуры (LXXX), дигидразоны не получаются, вероятно, из-за стерических препятствий.

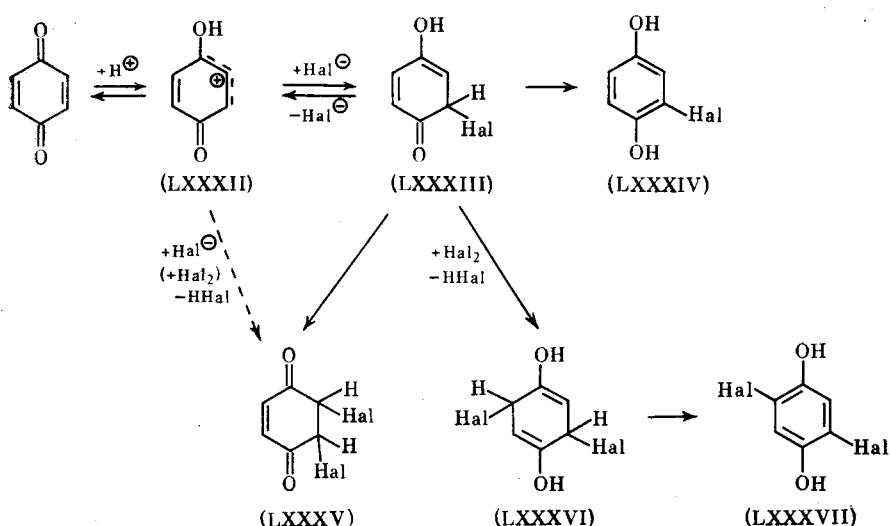


Установлено, что решающими факторами, влияющими на положение равновесия хинонгидразон- π -азофенол (LXXXI), являются нуклеофильные свойства среды и природа заместителей в хиноидном фрагменте молекулы [109].

В ряду гидразонов хинонов ведется интенсивный поиск биологически активных соединений, в частности, синтезированы 4-арил(ароил)гидразоны 1,4-нафтохинонов, обладающие antimикробной и, возможно, противотуберкулезной активностью [110].

4. Реакции с Hal-нуклеофилами

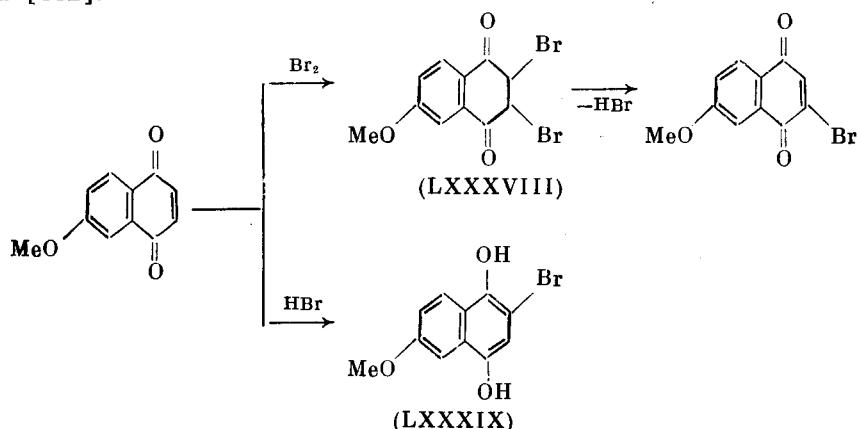
Иодистый водород не присоединяется к хинонам, а восстанавливает их до гидрохинонов. Другие галогеноводороды взаимодействуют с хинонами по схеме 1,4-присоединения, завершающейся образованием галогенгидрохинонов (LXXXIV) [45, 64, 111].



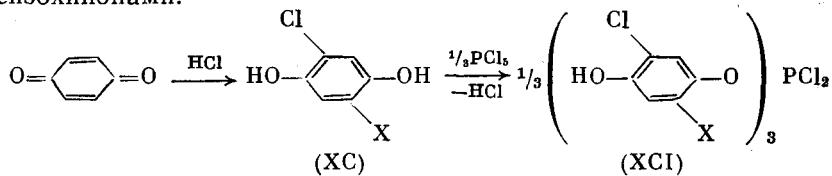
$Hal = Cl, Br$

В начале реакции происходит протонирование хинона и образование катиона (LXXXII), который подвергается атаке галогенид-анионом и превращается в 1,4-аддукт (LXXXIII), дальнейшая изомеризация которого дает конечный галогенгидрохинон (LXXXIV). Если в реакционной смеси присутствует молекула галогена, то аддукт (LXXXIII), являющийся из-за структурных особенностей очень активным нуклеофилом, способен присоединять еще один атом галогена с образованием дигалогенхинона (LXXXV) или циклогексадиена (LXXXVI), стабилизирующегося в форме дигалогенгидрохинона (LXXXVII). Отмечается, что преимущественное направление реакции: (LXXXII) \rightarrow (LXXXIII) \rightarrow (LXXXIV) по сравнению с серией: (LXXXII) \rightarrow (LXXXIII) \rightarrow (LXXXVI) \rightarrow (LXXXVII) связано с меньшими стерическими препятствиями реакции галогеноводорода с катионом (LXXXII) [111].

В данном разделе целесообразно рассмотреть такие реакции хинонов, в которых хотя и участвуют электрофильные реагенты, но ключевой стадией процессов является нуклеофильное присоединение. Например, при взаимодействии 6-метокси-1,4-нафтохинона с бромом наряду с аддуктом (LXXXVIII) образуется продукт нуклеофильного присоединения (LXXXIX), который получается из исходного хинона и бромистого водорода [112].



Аналогичная картина наблюдается в реакции пентахлорида фосфора с 1,4-бензохинонами.

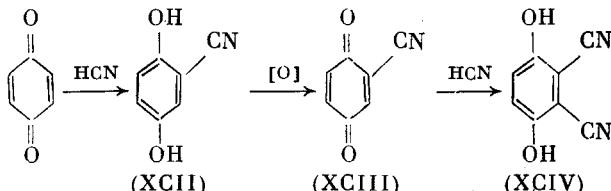


Взаимодействие осуществляется по схеме цепного автокаталитического процесса с начальной стадией присоединения хлористого водорода к хинону. Образующийся хлоргидрохинон (XC) конденсируется с пентахлоридом фосфора и дает конечный дихлорфосфоран (XCI) и хлористый водород, который присоединяется к исходному хинону и начинает новую цепь превращений [113, 114].

5. Реакция с С-нуклеофилами

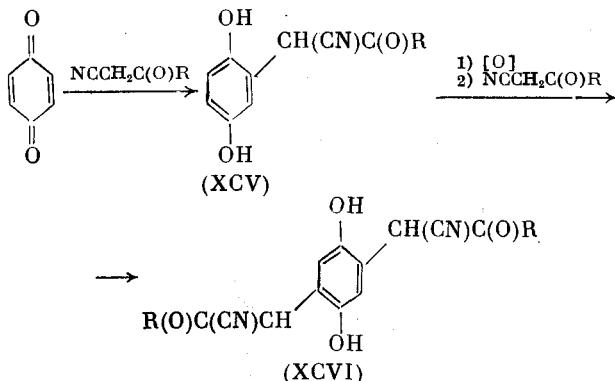
a) С CH-кислотами

Синильная кислота присоединяется к 1,4-бензохинону с образованием аддукта (XCII), который способен окисляться в цианохинон (XCIII)

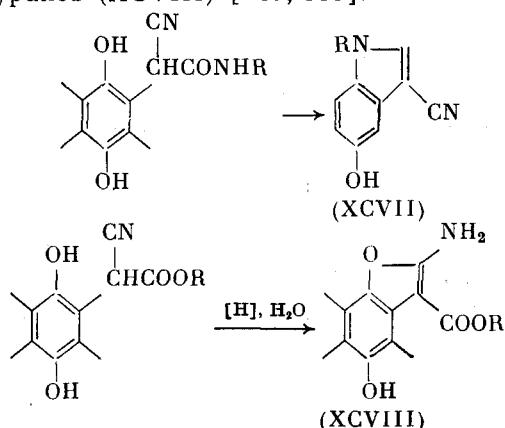


Взаимодействие второй молекулы синильной кислоты с цианохиноном (XCIII) происходит аномально. Обычно все реакции монозамещенных 1,4-хинонов сопровождаются присоединением нуклеофилов в пятое положение (пара-положение относительно заместителя), в рассматриваемой реакции цианогруппа вступает в третье положение хинона, давая хинон (XCIV). В литературе отсутствует убедительное объяснение необычного направления взаимодействия, тем не менее указанная реакция имеет важное препаративное значение, так как позволяет получать практически ценные цианохиноны и среди них сильнейший органический окислитель 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон [115].

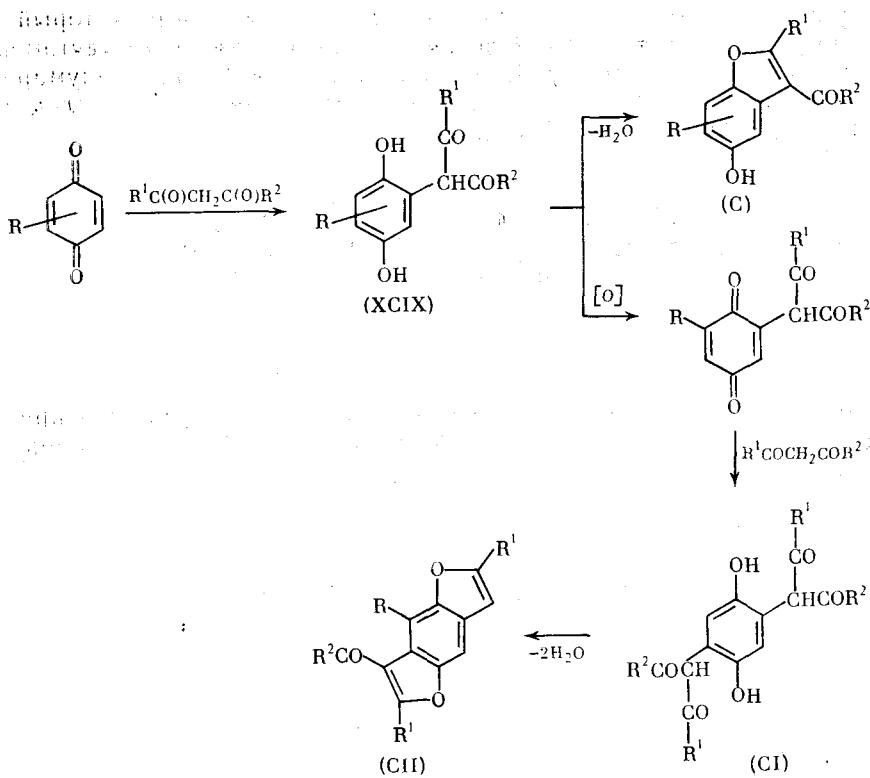
К наиболее исследованному типу CH-кислот, участвующих в реакциях с хинонами, относятся соединения с активированной метиленовой группой. «Активаторами» служат, как правило, карбонильный и нитрильный заместители.



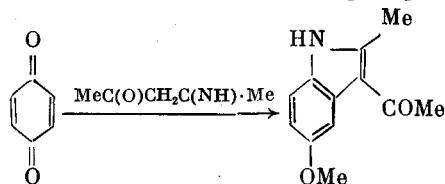
Взаимодействие начинается с 1,4-присоединения нитрила 3-оксокарбоновой кислоты к хинону и изомеризации образовавшегося аддукта в алкилгидрохинон (ХCV), который в результате окисления и последующего присоединения второй молекулы нуклеофилы может перейти в 2,5-диалкилгидрохинон (ХCVI) [45, 116, 117]. Некоторые продукты реакции претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием индоллов (ХCVII) и фуранов (ХCVIII) [117, 118].



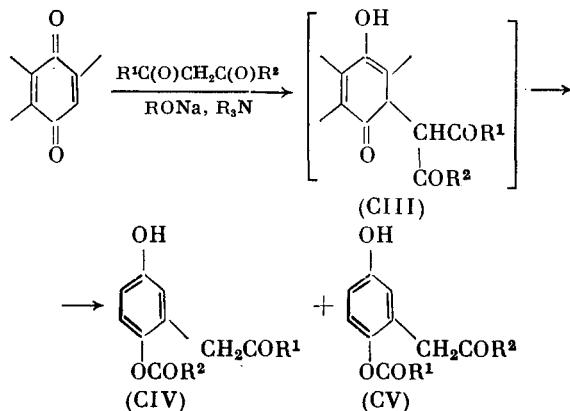
Подобная схема реализуется в реакции хинонов с 1,3-дикарбонильными соединениями и их производными. Сначала формируется 1,4-аддукт (ХСIX), дальнейшие превращения которого связаны с процессами дегидратации и циклизации (фуран С) или окисления — присоединения (аддукт (CI)) и последующих дегидратации и циклизации (дифуран (CII)) [119, 120].



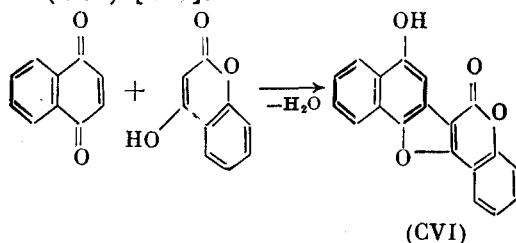
В некоторых случаях наблюдаются другие процессы. При взаимодействии 1,4-бензохинона с ацетилацетонимином неожиданно получен индол с метокси-заместителем в бензольном кольце [121].



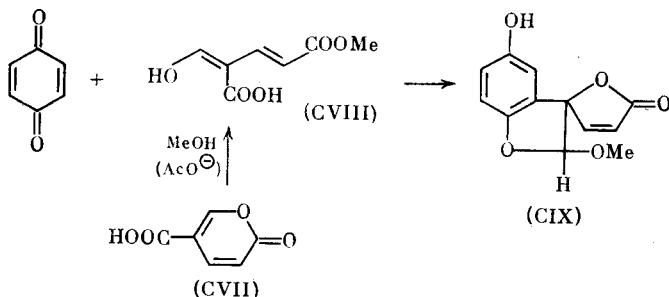
В присутствии сильных оснований реакция замещенных 1,4-бензохинонов с 1,3-дикетонами протекает с образованием не аддукта типа (XCIX), а замещенных фенолов (CIV), (CV), что может быть связано с ацилотропными превращениями интермедиата (CIII) [122–125].



Заслуживает внимание реакция с 4-гидроксикумарином, который формально не относится к CH-кислотам, но фактически имеет таутомерную 1,3-дикарбонильную форму. При взаимодействии 4-гидроксикумарина с 1,4-нафтохиноном образуется продукт присоединения и последующей конденсации фуран (CVI) [126].

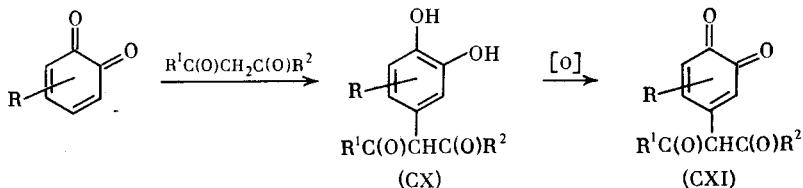


В реакции 1,4-бензохинона с кумалиновой кислотой (CVII) в присутствии метилового спирта, ацетата натрия и уксусной кислоты образуется спиробутенолид (CIX).



Полагают, что ацетат-анион инициирует раскрытие пиронового кольца с образованием енола (C_{VIII}), который является реагирующей формой кумалиновой кислоты [127].

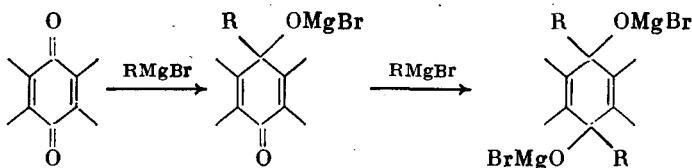
1,2-Хиноны подобно 1,4-хинонам вступают в реакцию с СН-кислотами с образованием продуктов присоединения (C_X) [128–130].



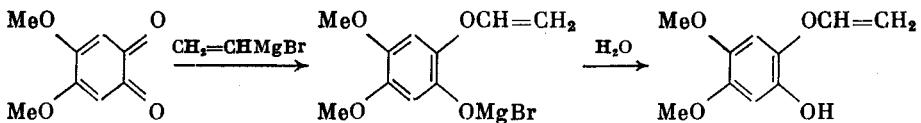
Но в отличие от аддуктов 1,4-хинонов (C_{XIX}), способных к различным превращениям, продукты (C_X) вступают только в реакции окисления с образованием соответствующих 1,2-хинонов (CXI).

б) С металлоорганическими соединениями

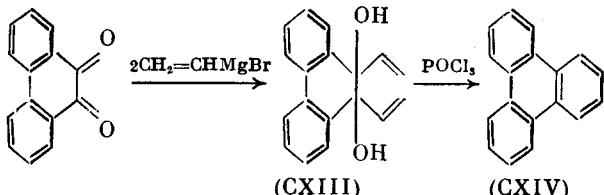
Замещенные хиноны реагируют с реагентами Гриньара, являющимися сильнейшими С-нуклеофильными реагентами, по схеме реакции нуклеофильного присоединения. Присоединение к *n*-хинонам происходит по одной или двум карбонильным группам [45].



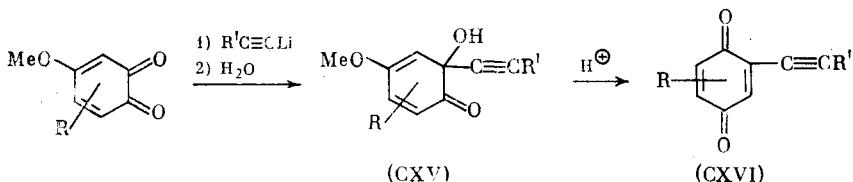
В реакции этиленмагнийбромида с 4,5-диметокси-1,2-бензохиноном образуется аддукт, гидролиз которого ведет к виниловому эфиру пирокатехина (CXII) [131].



При взаимодействии этиленмагнийбромида с фенантренхиноном получен дивинилдиод (CXIII), который под действием хлорокиси фосфора превращается в трифенилен (CXIV), что дает возможность использования данной реакции для синтеза полициклических углеводородов [132].



Ацетиленид лития раскрывает карбонильную группу 1,2-бензохинонов с образованием циклогексадиенононов (CXV), гидролизом которых в кислой среде получают труднодоступные алкинилхиноны (CXVI) [133, 134].



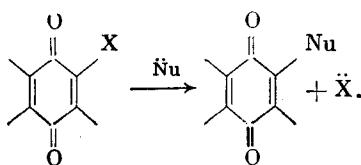
Таким образом, особо активные нуклеофилы, такие, как металлоорганические соединения, способны присоединяться к карбонильной группе хиона, если другие положения стерически затруднены.

6. Реакции с Р-нуклеофилами

Взаимодействию элементоорганических соединений с хионами посвящено большое количество публикаций. В большинстве работ исследуются реакции, в которых центральный атом элементоорганического реагента не является реакционным центром. В других работах речь идет о нуклеофильных процессах, имеющих в качестве нуклеофила гетероатом, как правило, фосфор или мышьяк. Среди фосфорорганических соединений практически все производные кислот двух-, трех- и четырехкоординированного фосфора, в которых атом фосфора является реакционным центром, взаимодействуют с хионами по схеме реакции нуклеофильного присоединения. Структура продуктов присоединения разнообразна и зависит от многих факторов, важнейшим из которых является природа заместителей в реагентах. Более полную информацию о реакциях фосфорорганических соединений с хионами можно получить в обзоре [135].

III. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ХИНОНОВ

Реакционная способность хионов в реакциях с нуклеофильными реагентами во многом определяется π -акцепторностью хионов. π -Акцепторные свойства молекул в значительной мере зависят от состояния нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО), ее энергии и симметрии. Энергетическая характеристика НСМО определяется ее сродством к электрону. Одним из способов повышения сродства к электрону является метод комплексообразования [136–149]. Например, в комплексах хлоридов галлия и алюминия с 1,4-бензохионом структура НСМО не изменяется, но энергия НСМО снижается с 0,15 до –1,7 эВ [145], что ведет к повышению реакционной способности хиона, связанного в комплекс в нуклеофильных реакциях. В химической практике применяют комплексы хионов с протоном [45], кислотами Льюиса [137, 141, 142], ионами металлов [139, 140, 147], однако широкого распространения этот перспективный метод пока не получил. Другой путь повышения сродства к электрону — введение соответствующих заместителей. Так, известно, что величина сродства к электрону незамещенного 1,4-бензохиона сравнительно невелика и составляет 1,91 эВ [146]. Замена атомов водорода на другие атомы приводит к изменению сродства к электрону, причем, если алкильные заместители снижают его величину: дурохинон 1,59 эВ, то хлоренил 2,78, броменил 2,50, тетрациано-1,4-бензохинон 3,40 эВ [64, 146]. Поэтому в нуклеофильных реакциях галоген- и псевдогалогенхионы являются наиболее реакционноспособными хионами.

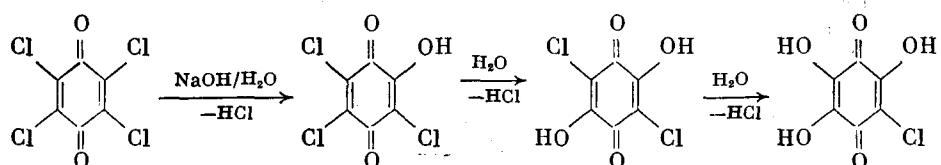


В качестве нуклеофильных реагентов могут быть использованы нейтральные вещества со свободной электронной парой и анионы. Замещаемым атомом или группой атомов могут быть не только галогены и псевдогалогены, но и любые другие электроноакцепторные группировки, способные поляризовать C—X-связь.

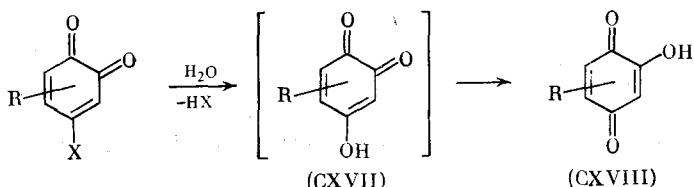
1. Реакции с O- и S-нуклеофилами

Классическим примером реакции нуклеофильного замещения хинонов является гидролиз галогенозамещенных хинонов с образованием гидроксихинонов. Замена галогенного заместителя на гидроксигруппу легче всего происходит в присутствии основания — щелочей или пиридина. Кислотнокатализируемый гидролиз осуществляется реже. Полнота прохождения реакции в большой степени зависит от влияния заместителей в хиноне. Тем не менее катализитический гидролиз замещенных хинонов протекает, как правило, быстро и селективно с высоким выходом.

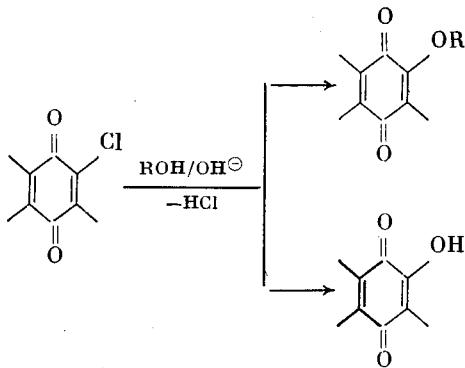
Хлоранил в присутствии водного раствора едкого натра обменивает атомы хлора на гидроксигруппы. При желании можно получить моно- и дизамещенные оксихиноны.



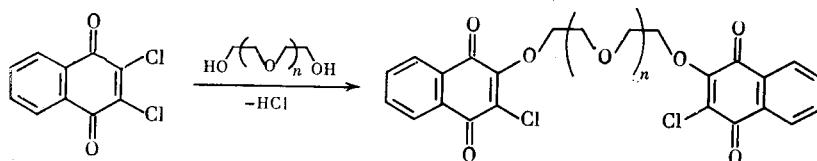
Аналогично ведут себя при гидролизе броманил и фторанил. В иоданиле замещается только один атом галогена [150]. В катализическую реакцию с водой вступают хиноны, содержащие в качестве заместителя аллокси-, арилокси-, алкито-, арилтиогруппы. Во всех случаях происходит обмен заместителя на гидроксильную группировку. Иначе гидролизуются 1,2-хиноны. Первоначально образующийся гидрокси-1,2-хинон (CXVII) самопроизвольно переходит в энергетически более выгодный гидрокси-1,4-хинон (CXVIII) [45].



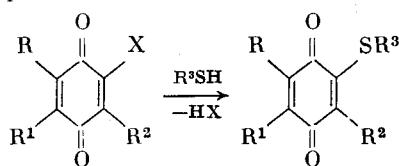
Взаимодействие галогенхинонов со спиртами и фенолами осуществляется, как правило, в присутствии основных катализаторов, преимущественно алкоголятов и фенолятов щелочных металлов или щелочей. Обычно происходит аллоксилирование или арилоксилирование хинонов, но иногда наблюдается гидролиз и образование гидроксихинонов [151—153].



Алкоголиз 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона исследован еще в прошлом веке, но и в наше время эта реакция используется в химической практике, в частности для синтеза краунэфиров с нафтохиноновыми фрагментами [152, 153].



Взаимодействие замещенных хинонов с тиоспиртами и тиофенолами имеет важное значение, так как позволяет получать хиноны с известным положением серосодержащего заместителя.

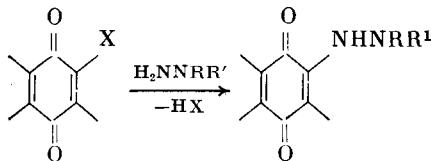


В реакции с участием тиоспиртов необходимо использовать щелочные добавки, в случае тиофенолов от применения катализаторов можно отказаться [45, 64, 154].

2. Реакции с N-нуклеофилами

Наиболее изученной реакцией нуклеофильного замещения хинонов является взаимодействие замещенных хинонов с аминами и другими N-нуклеофильными реагентами. Реакционная способность N-нуклеофилов убывает в ряду: гидразины \geq аммиак $>$ первичные $>$ вторичные амины. Объемистые заместители уменьшают реакционную способность ароматических аминов. Электроноакцепторные заместители в бензольном кольце ароматических аминов также препятствуют прохождению реакции.

Гидразины с замещенными 1,4-хинонами дают гидразинохиноны [155—157].



Аммиак с хлоранилом образует сначала моноаминохинон (CIX), затем диаминохинон (CXX), строение которых установлено методом рентгеноскопии [158].

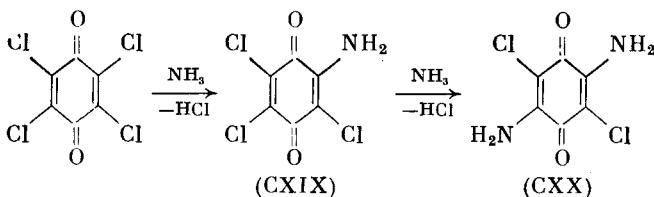
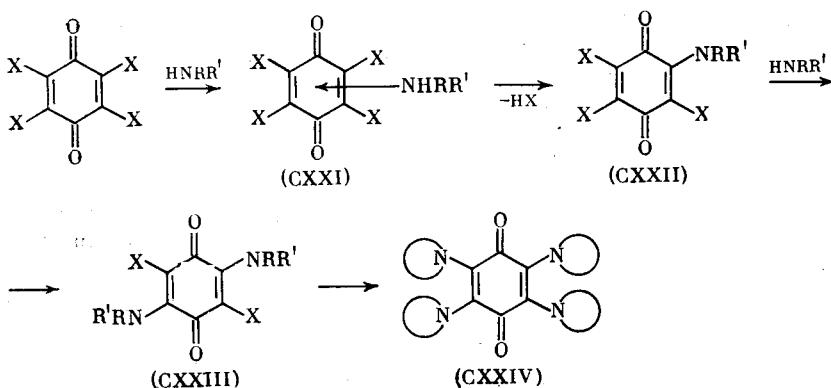
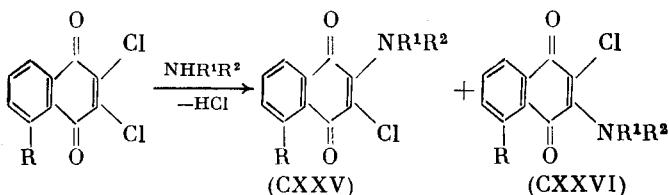


Схема реакции галогенанилов с аминами, имеющими хотя бы одну N—H-связь, включает стадию образования комплекса (CXXI) с последующим превращением его в продукты моно-(CXXII), ди-(CXXIII) и тетрааминирования хинона (CXXIV) [159—164].



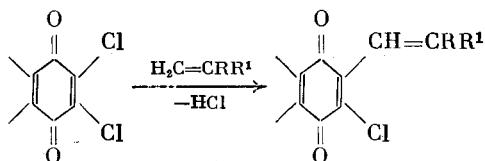
Такое замещение всех атомов галогена удается лишь в случае активных циклических аминов пиразолов, имидазолов, 1,2,3- и 1,2,4-триазолов [165, 166]. В реакции галогензамещенных нафтохинонов с аминами образуются продукты моноаминирования (CXXV), (CXXVI). При использовании азотсодержащих гетероциклов можно заместить оба атома галогена [167—185].



В результате исследования данной реакции обнаружена зависимость соотношения замещенных продуктов 2-хлор-(CXXV) и 3-хлор-(CXXVI) от строения реагентов [169—172], определено влияние заместителей на реакционную способность реагентов и на спектральные характеристики продуктов [169], установлены оптимальные условия синтеза глубоко окрашенных светочувствительных материалов [173], найден удобный метод аминирования галогеннафтохинонов с применением катализатора межфазного переноса [174], синтезированы растворимые в воде производные нафтохинонов [175, 176].

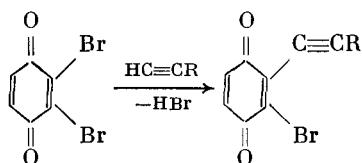
3. Реакции с С-нуклеофилами

Галогенхиноны конденсируются с С-нуклеофильными реагентами с образованием хинонных продуктов, содержащих новую углерод-углеродную связь. Олефины с активированной двойной связью взаимодействуют с хлоранилом, 2,3-дихлор-1,4-нафтохиноном, давая этилензамещенные хиноны [177—180].

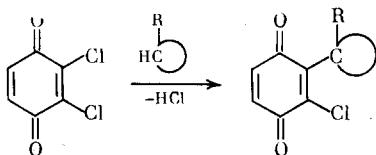


$R = R' = OAlk, NAlk_2$

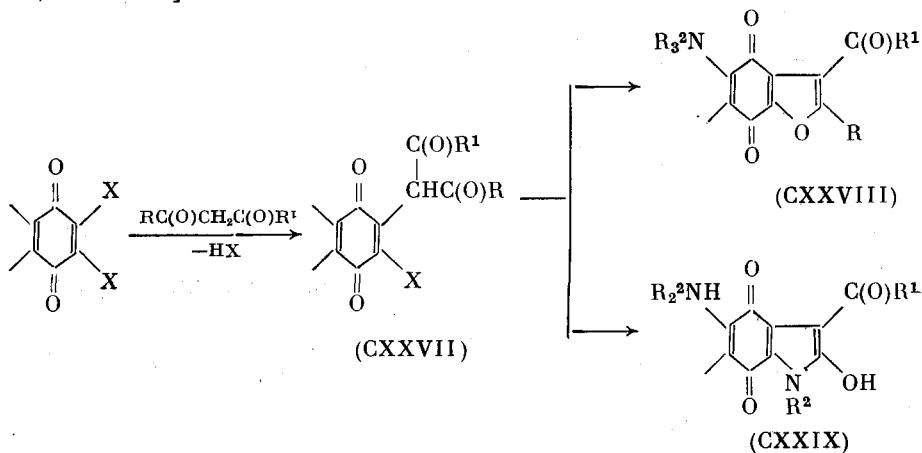
Аналогично реагируют с галогенхинонами ацетилены, образуя в одну стадию алкинхиноны [181].



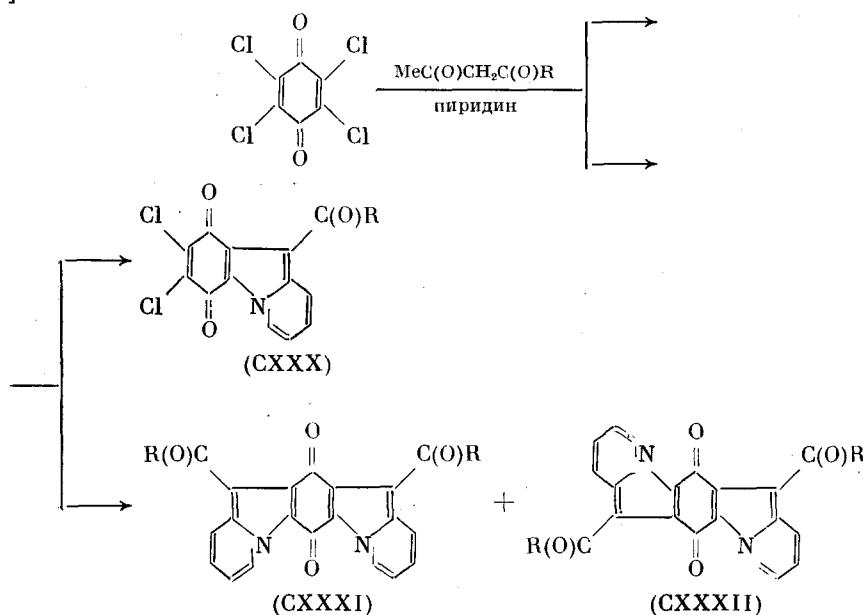
Циклические углеводороды, имеющие подвижный водород, взаимодействуют с галогенхинонами также по схеме реакции нуклеофильного замещения [182, 183].



Разнообразны направления реакции 1,3-дикарбонильных соединений с галогенхинонами. Взаимодействие начинается с замещения атома галогена и образования хиона (CXXVII), который под действием третичных аминов превращается в производные фурана (CXXVIII), а в присутствии первичных аминов дает производное индола (CXXIX) [180, 184—186].



Многие из полученных фуранов (СXXVIII) и индолов (СXXIX) проявляют биологическую активность. Редкий вариант конденсации трех реагентов реализуется при взаимодействии галогенхинонов с 1,3-дикарбонильными соединениями и пиридином. В реакции в зависимости от соотношения реагентов образуются либо пирдоиндолхионы (СXXX), либо бензодииндолизинхионы (СXXXI), (СXXXII) [180, 187].



На примере реакции 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона с индан-1,3-дионом и пиридином установлена общая схема превращений, проходящих в трехкомпонентной смеси и дано объяснение образования всех продуктов [188].

4. Реакции с Р-нуклеофилами

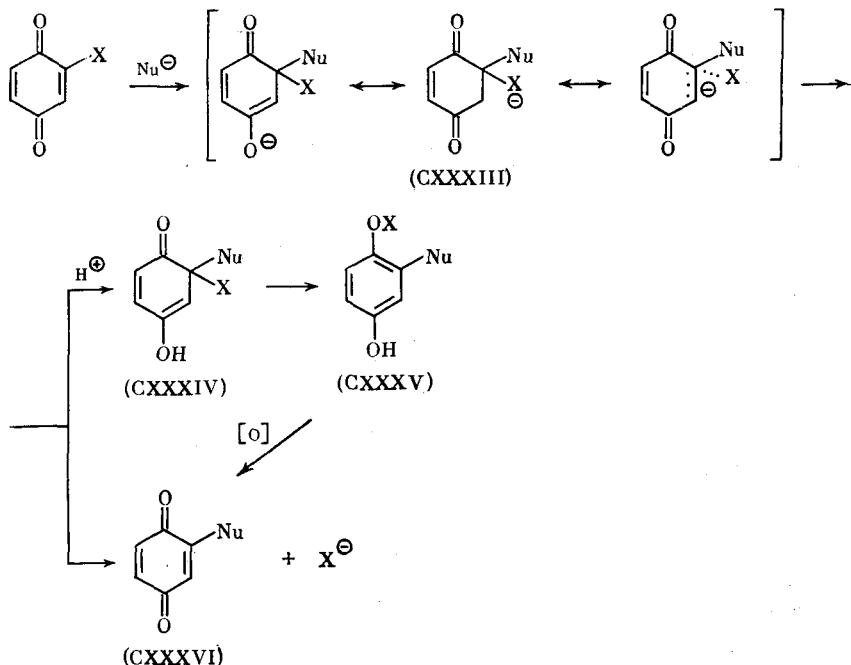
Полную информацию о взаимодействии с замещенными хинонами фосфорсодержащих реагентов, в которых фосфор является нуклеофильным центром, можно получить в работе [135]. Следует только отметить, что схема реакции нуклеофильного замещения реализуется, как правило, при взаимодействии соединений трехвалентного фосфора (фосфинов, фосфитов, амидофосфатов) с полигалогенхинонами (хлоранилом, 2,3-дихлор-1,4-нафтохиноном). Продукты замещения представляют собой или биполярные ионы, или фосфонаты с хинонным заместителем [135].

* * *

*

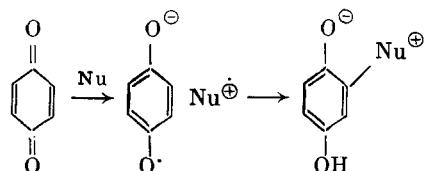
Иногда хиноны рассматривают формально как α, β -непредельные карбонильные соединения, но такой подход не верен, даже с формальной позиции, так как не учитывает специфику циклической сопряженной структуры хинонов и потому не позволяет систематизировать их химические свойства. Для того, чтобы ориентироваться в многочисленных реакциях хинонов нужно иметь в виду, что 1) главной отличительной чертой хинонов и их производных является стремление образовывать энергетически выгодную ароматическую или семихиноновую систему; 2) важным признаком является способность хинонов об-

менять кольцевые заместители, не нарушая хионной структуры; 3) если говорить о механизме процессов, то большинство реакций хионов протекает по гетеролитическому пути с образованием продуктов присоединения или замещения. Схему нуклеофильных реакций можно представить как единый процесс, первая стадия которого одинакова для реакций обоих типов Ad_N и S_N и состоит в присоединении нуклеофильного реагента (Nu^e) к углероду кольца с образованием резонансных структур (СXXXIII). Их стабилизация осуществляется по пути реакции присоединения или замещения



Если заместитель (X) — плохая уходящая группа, например гидрида-анион, то реализуется присоединение противоиона (H^+) и последующая изомеризация аддукта (CXXXIV) с образованием гидрохинона (CXXXV). В случае высокой нуклеофильности заместителя (X) (Hal^\ominus , RO^\ominus , R_2N^\ominus) происходит стабилизация структур (CXXXIII) по пути отщепления аниона (X^\ominus) и формирования хинона (CXXXVI). Стрелка на схеме, соединяющая соединения (CXXXV) и (CXXXVI) означает, что гидрохинон (CXXXV) с донорными заместителями способен легко окисляться в хинон (CXXXVI).

В некоторых случаях может реализоваться схема, заключающаяся в переносе одного электрона от нуклеофильного реагента к хинону с образованием радикальной пары, рекомбинация которой ведет к образованию бетаиновой структуры [135].



ЛИТЕРАТУРА

1. Горелик М. В. Химия антрахинонов и их производных. М.: Химия, 1983. 295 с.
2. Iida H., Noguti A., Kagaku K.//Chem. Educ. 1980. V. 28. P. 27.
3. Chu K. Y., Griffiths J.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1979. P. 696.
4. Matsuoka M., Takagi K., Obayashi H. et al.//J. Soc. Dyers and Colour. 1983. V. 99. P. 257.
5. Kim S. H., Matsuoka M., Kitao T.//Chem. Lett. 1985. № 9. P. 1351.
6. Yamada T., Yamashita T., Nakamura M. et al.//J. Pharm. Soc. Jap. 1980. V. 100. P. 799.
7. Гричев А. Н., Урецкая Г. Я., Саркисова Л. С. и др.//Хим.-фарм. журн. 1980. Т. 14. № 10. С. 30.
8. Sankawa U., Otsuka H., Kataoka Y. et al.//Chem. and Pharm. Bull. 1981. V. 29. P. 116.
9. Ямамура Ю., Адзума И., Коганова Т. Заявка 60-109527 Япония//РЖХим. 1986-12057П.
10. Terao S., Okazaki H., Imada I. Пат. 4529719 США//РЖХим. 1986. 7044П.
11. Moore G. G. I. Пат. 4524210 США//РЖХим. 1986. 110110П.
12. Fruchtmann R., Horstmann H., Junge B. et al. Заявка 3347657 ФРГ//РЖХим. 1986-8080П.
13. Hudson A. T., Pether M. J., Randall A. W. et al.//Eur. J. Med. Chem. 1986. V. 21. P. 271.
14. Takahashi K.//J. Synth. Org. Chem. Jap. 1986. V. 44. P. 806.
15. James C. S.//Pest. Sci. 1981. V. 72. P. 1.
16. Мельников Н. Н.//Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987.
17. Horspool W. M.//Photochem. 1985. V. 16. P. 233.
18. Maruata K., Sohmiya H., Tsukube H.//Tetrahedron. Lett. 1985. V. 26. P. 3583.
19. Усинов В. А., Рябухина Н. С., Плахтинский В. В. и др. А. с. СССР 785295//РЖХим. 1981. 13Н 148.
20. Кавамото К., Яманака Т. Заявка 60-84384 Япония//РЖХим. 1986. 8Н168П.
21. Бовк А. И., Муравьевса И. В., Ясников А. А.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 456.
22. Физер Л., Физер М.//Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1970. Т. 1. С. 407.
23. Хигаси К., Баба Х., Ренбаум А.//Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967. С. 369.
24. Худяков И. В., Кузьмин В. А.//Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 1748.
25. Кабачник М. И., Бубнов Н. И., Солодовников С. П. и др.//Итоги науки и техники. Т. 5. М., 1984. С. 3.
26. Muller P., Joly D.//Helv. chim. acta. 1983. V. 66. P. 110.
27. Разуваев Г. А., Абакумов Г. А., Царянин В. А. и др.//II Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. 1982. Тез. докл. Горький, 1982. С. 98.
28. Felix O. C., Prabhananda B. S.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 3078.
29. Riviere P., Castel A., Satge J. et al.//J. Organomet. Chem. 1988. V. 339.
30. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л.//Именные реакции в органической химии. М.: Химия. 1976. С. 390.
31. Жуканету Г. И., Влад Л. А.//Юглон и родственные 1,4-нафтохионы. Кишинев: Штиинца, 1978. С. 94.
32. Jurd L., Roitman J. N., Wond R. T.//Tetrahedron. 1979. V. 35. P. 1041.
33. Brassard P., Ecuyer P. L.//J. Chem. Soc. 1961. P. 1037.
34. Kundu N. G.//J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1979. P. 564.
35. Белостоцкая И. С., Вольева В. Б., Комиссарова Н. Л. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 709.
36. Белостоцкая И. С., Вольева В. Б., Комиссарова Н. Л. и др.//Там же. 1981. С. 2110.
37. Гарнов В. А., Неводчиков В. И., Абакумова Л. Г.//Там же. 1985. С. 2793.
38. Ельцов А. В., Студзинский О. П., Гребенкина В. М.//Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 185.
39. Quinteiro M., Secane C., Soto J. L.//Heterocycles. 1978. V. 9. P. 1771.
40. Пономарева Р. П., Комагоров А. М., Студзинский О. П.//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. С. 812.
41. Hujita S.//J. Synth. Org. Chem. Jap. 1982. V. 40. P. 307.
42. Samer J.//Naturwissenschaften. 1984. B. 71. S. 37.
43. Нодзаки Х. Современные направления в органическом синтезе. М.: Мир, 1986. 558 с.
44. Roseboom M. D., Tegmo-Larsson I. M., Houk K. N.//J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 2338.
45. Grudmann Ch.//Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). Stuttgart: Georg Thieme, 1977. B VII/3A. S. 768.
46. Sasaki M.//Rev. Phys. Chem. Jap. 1969. V. 39. P. 40.
47. Kitayama J., Satoh T.//J. Chem. Soc. Jap. Chem. and INd. Chem. 1980. № 9. P. 1309.

48. Kopecky J., Saman D., Novotny L.//Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1987. V. 87. P. 223.
 49. Farina F., Martinez-Utrilla R., Paredes C. M.//Synthesis. 1981. № 4. P. 300.
 50. Takuwa A., Soga A., Iwamoto H. et al.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1986. V. 59. P. 2959.
 51. Tdunetsugu J., Yamaguchi T., Ebine S. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1986. P. 1961.
 52. Mori K., Takahashi K., Kishi T. et al.//Chem. and Pharm. Bull. 1987. V. 35. P. 1270.
 53. Habib N. S., Tawil S. G.//Acta pharn. jugosl. 1987. V. 37. P. 215.
 54. McInnis E. L., Grant B., Arcelo E.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 3807.
 55. Fickentscher K.//Chem. Ber. 1969. B. 102. S. 2378.
 56. Mosby W. L. Пат. США 3429895//C. A. 1969. V. 70. C. 87793.
 57. Thomson R. H., Worthington R. D.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1980. № 1. P. 282.
 58. Thomson R. H., Worthington R. D.//Ibid. 1980. № 1. P. 289.
 59. Хушвахтова С., Аксенов В. С., Трусова Л. Ю. и др.//Химия гетероциклических соединений. 1986. № 7. С. 891.
 60. Fiedler H.//Chem. Ber. 1962. B. 95. S. 1771.
 61. Кутырев Г. А., Кутырев А. А., Исмаилов Р. Г. и др.//Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. С. 601.
 62. Kutyrev G. A., Kutyrev A. A., Cherkasov R. A. et al.//Phosphorus and Sulfur. 1982. V. 13. P. 135.
 63. Кутырев Г. А., Исмаилов Р. Г., Лыгин А. В. и др.//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 1005.
 64. Patai S.//The Chemistry of the Quinoid Compounds. Р. 1. L.: Intersci., 1974. Р. 1247.
 65. Цудзимото М., Насэгова К., Акабори Х. и др. Пат. № 58-150561 Япония//РЖХим. 1984. 194136П.
 66. Youngblood M. P.//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 1981.
 67. Agai G., Onozuka M.//J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1980. P. 53.
 68. Pomot J. L. E. Пат. 1430903 Франция//С. А. 1966. V. 65. 12148.
 69. Grudek J. A., Foater R., Reid F. J.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 726.
 70. Ott R., Pinter E., Kajtna P.//Monatsh. Chem. 1980. B. III. S. 813.
 71. Пальм В. А.//Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высш. школа, 1974. 416 с.
 72. Matsuoaka M., Takei T., Kitao T.//Chem. Lett. 1979. Р. 627.
 73. Свиридов Б. Д., Сердобов М. В., Порхун В. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 105.
 74. Kallmayer H. J., Seyfang K.//Arch. Pharm. 1984. B. 317. S. 743.
 75. Berner J.-L., Heuichart J.-P., Vaceher C.//J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 1493.
 76. Kallmayer H.-J., Hund A.//Sci. pharm. 1979. V. 47. P. 240.
 77. Kallmayer H.-J.//Arch. pharm. 1979. V. 312. P. 230.
 78. Nishinaga A., Shimizu T., Matsuura T.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. P. 970.
 79. Davies R., Frahn J. L.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1977. P. 2295.
 80. Hartke K., Lohmann U.//Chem. Lett. 1983. P. 693.
 81. Biggs I. D., Tedder J. M.//Tetrahedron. 1978. V. 34. P. 1377.
 82. Mackenzie N. E., Surendrakumar S., Thomson R. H.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1986. P. 2233.
 83. Чернек С. А., Цизин Ю. С.//Химия гетероциклических соединений. 1986. С. 959.
 84. Wittmann H., Jeller H.//Monatsh. Chem. 1980. B. 111. S. 199.
 85. Wittmann H., Jeller H.//Ibid. 1980. B. 111. S. 921.
 86. Gauss W., Heitzer H., Petersen S.//Lieb. Ann. Chem. 1972. B. 764. S. 131.
 87. Cameron D. W., Giles R. G. F., Titman R. B.//J. Chem. Soc. C. 1970. P. 1245.
 88. Kallmayer H. J., Tappe Ch.//Arch. Pharm. 1981. V. 314. P. 884.
 89. Kallmayer H. J., Tappe Ch.//Ibid. 1985. V. 318. P. 569.
 90. Kallmayer H. J., Tappe Ch.//Pharmazie. 1986. V. 41. P. 29.
 91. Kallmayer H. J., Tappe Ch.//Arch. Pharm. 1986. V. 319. P. 607.
 92. Рыкова Г. Л.//Пр. Томского ун-та. 1968. Т. 192. С. 177.
 93. Мицустина Г. Н., Бочарова Л. А./Физико-химические и биохимические исследования природных и синтетических соединений. Хабаровск, 1979. С. 20.
 94. Naito S., Tamari K.//Z. Phys. Chem. BRD. 1981. B. 126. S. 243.
 95. Muralikrishna U., Krishnamurthy M.//Indian. J. Chem. 1982. A21. P. 1018.
 96. Muralikrishna U., Krishnamurthy M.//Ibid. 1983. A22. P. 858.
 97. Amtmüller A., Hünig S.//Angew. Chem. 1984. B. 96. S. 437.
 98. Беляев Е. Ю., Гидаспов Б. В.//Ароматические нитросоединения. Л.: Химия, 1989. 173 с.
 99. Греков А. П., Отрешко Г. В.//Гидразинометрия. Киев: Наук. думка, 1981. 260 с.
 100. Рыкова Л. А., Киприанова Л. А., Грагеров И. П.//Теор. и эксп. химия. 1980. Т. 16. С. 124.
 101. Рыкова Л. А., Киприанова Л. А., Грагеров И. П.//Там же. 1980. Т. 16. С. 825.
 102. Рыкова Л. А., Киприанова Л. А., Грагеров И. П.//Там же. 1981. Т. 17. С. 545.
 103. Грагеров И. П., Левит И. Ф., Киприанова Л. А. и др.//Там же. 1981. Т. 17. С. 595.

104. Литвин Б. Л., Колесников В. Г., Копельцив Ю. А. и др.//Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 140.
105. Колесникова В. Т., Новиков В. П., Литвин Б. Л. и др.//ХV Украинская республиканская конференция по органической химии. Тез. докл. Ужгород, 1986. С. 23.
106. Кутырев А. А., Овруцкий Д. Г., Москва В. В.//Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 1185.
107. Кутырев А. А., Овруцкий Д. Г., Москва В. В.//Там же. 1988. Т. 58. С. 790.
108. Кутырев А. А., Овруцкий Д. Г., Москва В. В. А. с. 1366511 СССР/Б. И. 1988. № 2.
109. Кутырев А. А., Конюхова Н., Овруцкий Д. Г. и др.//Журн. общ. химии. 1989. Т. 57. С. 456.
110. Roushdi I. M., Ibrahim E. S. A., Habib N. S.//Pharmazie. 1976. V. 31. P. 856.
111. Romily C. A., Peter B. D. M., David S. L.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1983. P. 271.
112. Feutrell G. I., Griffiths P. G.//Austral. J. Chem. 1981. В. 34. Р. 1513.
113. Кутырев А. А., Фомин С. Г., Москва В. В.//Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 1908.
114. Kutyrev A. A., Fomin S. G., Moskva V. V.//Phosph. and Sulfur. 1988. V. 39. P. 19.
115. Forraster A. R., Thomson R. H.//Z. Naturforsch. 1985. В. 40. S. 1515.
116. Junch H.//Monatsh. Chem. 1960. В. 91. S. 479.
117. Маковецкий В. В., Дзвинчук И. Б., Воловенко Ю. М. и др.//Химия гетероциклических соединений. 1979. С. 129.
118. King T. J., Newall C. E.//J. Chem. Soc. 1965. Р. 974.
119. Гринев А. Н., Шведов В. И., Терентьев А. П.//Журн. общ. химии. 1856. Т. 26. С. 1449.
120. Гринев А. Н., Протокопов И. С., Черкасова А. А.//Химия гетероциклических соединений. 1972. С. 1027.
121. Wikholm R. J.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 382.
122. Маковецкий В. П., Дзвинчук И. Б., Воловенко Ю. М. и др.//Докл. АН УССР. Б. 1979. С. 439.
123. Маковецкий В. П., Дзвинчук И. Б., Воловенко Ю. М. и др.//Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. С. 1299.
124. Маковецкий В. П., Воловенко Ю. М.//Там же. 1983. Т. 49. С. 78.
125. Маковецкий В. П., Грубый В. П.//ХV Украинская республиканская конференция по органической химии. Тез. докл. Ужгород, 1986. С. 100.
126. Buggle K., Donnelly J. A., Maher L. J.//Chem. and Ind. 1973. P. 88.
127. Liu C. T., Wheeler D. M. S., Day C. S.//Synth. Commun. 1981. V. 11. P. 983.
128. Гринев А. Н., Сорокина И. К.//Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 236.
129. Гринев А. Н., Арсеничев И. К.//Там же. 1985. Т. 21. С. 1315.
130. Гринев А. Н., Сорокина И. К.//Химия гетероциклических соединений. 1983. С. 1364.
131. West K. F., Moore H. W.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 2809.
132. Sukumaran K. B., Hervey R. G.//Ibid. 1981. V. 46. P. 2740.
133. Keck G. E., Yates J. B.//Ibid. 1982. V. 47. P. 3591.
134. Moore H. W., West K. F., Wriede U. et al.//Ibid. 1987. V. 52. P. 2537.
135. Кутырев А. А., Москва В. В.//Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 1798.
136. Свеженцова А. А., Краснова В. А., Еременко А. М.//VI Всесоюз. совещ. по проблемам КПЗ. Тез. докл. Черноголовка, 1984. С. 450.
137. Rettig G., Latscha H. P.//Z. Naturforsch. B. 35. S. 399.
138. Baker P. E., Hudson A., Jackson R. A.//U. Organomet. Chem. 1981. V. 208. С. 1.
139. Несмайнов А. Н., Прокофьев А. И., Пеганова Т. А. и др.//Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. С. 676.
140. Абакумова Л. Г., Вышинский Н. Н., Абакумов Г. А. и др.//II Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Тез. докл. Горький, 1982. С. 321.
141. Heinemann M. G., Latscha H. P.//Chem. Ztg. 1981. В. 105. S. 255.
142. Которленко Л. А., Александрова В. С., Янкович В. Н.//Теорет. и эксперим. химия. 1982. Т. 18. С. 596.
143. Гурьянова Е. Н., Муравлянский Д. В., Ромм И. П. и др.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 817.
144. Прокофьев А. И., Касымбекова З. К., Бубнов Н. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2002.
145. Муравлянский Д. В., Гурьянова Е. Н., Ромм И. П.//Журн. общ. химии. 1986. Т. 5. С. 2345.
146. Kebarle P., Chowdhury S.//Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 513.
147. Кондин А. В., Рябинин В. А., Алясов В. Н. и др.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 1353.
148. Garst M. E., Frazier J. D.//J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 446.
149. Сюткина О. П., Рыбакова Л. Ф., Петрова Э. С. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2143.
150. Wallenfels K., Bachmann G.//Angew. Chem. 1961. В. 73. S. 142.
151. Bucsis L., Friedrich K.//Chem. Ber. 1976. В. 109. S. 2462.

152. Марковский Л. Н., Кальченко В. И., Картофлицкая А. П. и др.///Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 1501.
153. Глезер В. Г., Стадынь Я. П., Картофлицкая А. П. и др.///Журн. общ. химии. 1987. Т. 58. С. 2377.
154. Thomson R. H., Worthington R. D.///J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1980. Р. 282.
155. Колесников В. Т., Литвин Б. Т., Белицкая Б. Д.///Вестн. Львов. политех. ин-та. 1984. № 181. С. 68.
156. Schafer W., Pardo M./Rev. Real. acad. cienc. exactas, fis. y natur. Madrid, 1979. V. 73. P. 613.
157. Pardo M., Joos K., Schafer W./Lieb. Ann. Chem. 1982. S. 99.
158. Endres H., Rossato B., Balles R./Z. Naturforsch. 1984. B. 39. S. 445.
159. Butupei O./Rev. Chim. (RSR). 1980. V. 31. P. 140.
160. Schill G., Keller U., Fritz H./Chem. Ber. 1983. B. 116. S. 3675.
161. Talati A. M., Godhwani N. D., Sheth A. D. et al.///Indian J. of Technology. 1984. V. 22. P. 468.
162. Dubourg A., Rogues R., Montero I. L. et al.///Acta Crystallogr. 1982. B. 38. S. 1349.
163. Kallmauer H.-J., Frietzen W./Arch. Pharm. 1987. V. 320. B. 769.
164. Dwivedi P. C., Gupta A., Banga A. K.///Curr. sci. (India). 1982. V. 51. P. 1152.
165. Мартынов В. С., Макарова А. Н., Берлин А. Я.///Журн. общ. хим. 1964. Т. 34. С. 2833.
166. Шишкина Р. П., Бережная В. Н., Фокин Е. П.///Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2332.
167. Игнатович Л. Г., Дрегерис Я. Я., Фрейманис Я. Ф. и др.///Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 598.
168. Kallmayer H.-J., Seyfang K./Arch. Pharm. 1984. V. 317. P. 329.
169. Kasai T., Nakamori T., Sekiguchi K./J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1980. P. 1862.
170. Kasai T., Nakamori T., Sawayama A.///Ibid. 1981. P. 416.
171. Nakamori T., Chiba T., Kasai T.///Ibid. 1981. P. 1916.
172. Колесников В. Т., Белицкая Л. Д., Литвин Б. Л.///Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 901.
173. Шишкина Р. П., Эктора Л. В., Матошина К. И. и др.///Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 136.
174. El-Shafei A. K., Sultan A., Vermin G.///Heterocycles. 1982. V. 19. Р. 333.
175. Дрегерис Я. Я., Лиепина Н. Я., Фрейманис Я. Ф.///Изв. АН ЛатССР. Сер. хим. 1977. С. 460.
176. Шишкина Р. П., Маматюк В. И., Эктора Л. В.///Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2524.
177. Kamel M., Shoeib H./Chem. Ber. 1966. B. 99. S. 1822.
178. Allen G. R./J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 3346.
179. Bruce M./Benzooquinones and Related Compounds. B. III./B. Amsterdam, 1974. S. 176.
180. Cameron D. W., Feutrill G. I., Thiel J. M.///Austral. J. Chem. 1981. V. 34. P. 453.
181. Романов В. С., Мороз А. А., Шварцберг М. С.///Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 851.
182. Голубев В. А., Розенберг А. Н., Скоробогатова З. М. и др.///Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 1556.
183. Hudson A. T., Pether M. J.///J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1983. P. 35.
184. Buggie K., Donnelly J. A., Maher L. J.///Ibid. 1973. P. 1006.
185. Reynolds G. A., Vanallen J. A., Adel R. E./J. Org. Chem. 1965. V. 30. P. 3819.
186. Cajipe G., Rutolo D., Moore H. W.///Tetrahedron Lett. 1973. № 47. P. 4695.
187. Mathur M. S., Tilak B. D./J. sei Ind. Research (India). 1958. V. 17B. P. 33.
188. Ayyangar N. R., Kome R. Y., Tilak B. D.///Indian. J. Chem. 1980. V. 19. P. 836.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова