

Нафтаценхиноны: синтез и свойства

Н.Т.Соколюк, В.В.Романов, Л.П.Писулина

Научно-исследовательский институт тонкого органического синтеза
Акционерного общества «Производственное объединение ТОС» (АОПОТОС)
141700, Долгопрудный, Московской обл., Лихачевский проезд, 5
Ставропольское производственное объединение «Анилин»
355044, Ставрополь, просп. Кулакова, 14
Институт химии неводных растворов Российской академии наук
153045, Иваново, ул. Академическая, 1, факс: (093–2)37–8509

Обобщены литературные данные по методам синтеза, свойствам нафтаценхинонов и родственных им соединений. Рассмотрены таутомерные и фотохромные превращения производных нафтаценхинона. Библиография — 158 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1078
II. Методы синтеза нафтаценхинонов и их производных	1078
III. Химические свойства нафтаценхинонов	1085
IV. Спектральные свойства	1088
V. Таутомерия производных нафтаценхинона	1090
VI. Заключение	1095

I. Введение

Химия полициклических хинонов является перспективным и интенсивно развивающимся направлением современной органической химии. Это связано с тем, что они находят широкое применение во многих областях науки и техники. Исторически первым и до сих пор главным является использование хинонов в качестве органических красителей. В частности, нафтаценхиноны — линейные бензологи антрахинона — запатентованы в качестве красителей для синтетических волокон и полимерных смол.^{1–10}

В настоящее время интенсивное развитие получило направление по исследованию и созданию органических проводящих материалов на основе некоторых производных нафтаценхинона.^{11–18}

Некоторые полициклические хиноны нашли применение в качестве фармацевтических препаратов. Так, одной из

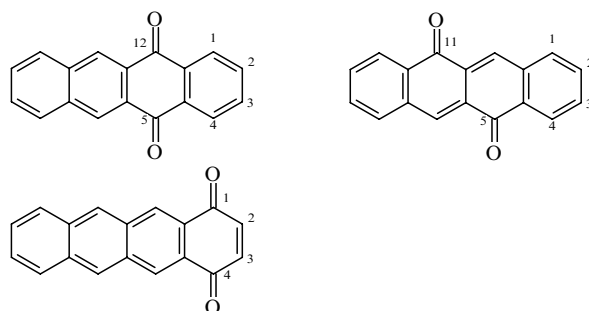
важных групп антибиотиков являются антрациклины, имеющие в своей основе углеродный скелет нафтаценхинона.^{19,20} Исследования в области антрациклинов интенсивно развиваются в направлении поиска альтернативного биохимическому пути синтеза соединений такого типа и получения новых противоопухолевых агентов.^{21–33}

Некоторые производные нафтаценхинона предложено использовать в производстве фотохромных материалов для оптической записи информации.³⁴

В настоящем обзоре обобщены литературные данные по методам синтеза, химическим и спектральным свойствам нафтаценхинонов, представлены результаты исследований таутомерных превращений этих соединений.

II. Методы синтеза нафтаценхинонов и их производных

В ряду нафтаценхинонов в зависимости от положения карбонильных групп в нафтаценовом ядре известны три монохинона — 5,12-нафтаценхинон (*n*-нафтаценхинон), 5,11-нафтаценхинон (*ana*-нафтаценхинон), 1,4-нафтаценхинон:



Н.П.Соколюк. Кандидат химических наук, заведующая лабораторией органического синтеза НИИ тонкого органического синтеза АОПОТОС. Область научных интересов: синтез и фотохимия полициклических хинонов и их производных.

В.В.Романов. Кандидат химических наук, начальник производственно-технического отдела Ставропольского производственного объединения «Анилин». Исследования в области синтеза и изучения фотохимических свойств производных нафтаценхинона.

Л.П.Писулина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физической химии растворов макроциклических соединений ИХНР РАН. Область научных интересов: синтез и изучение фотохимических свойств гетероциклических производных антрона-9 и нафтацена-5. Синтез порфиринов.

Дата поступления 28 декабря 1992 г.

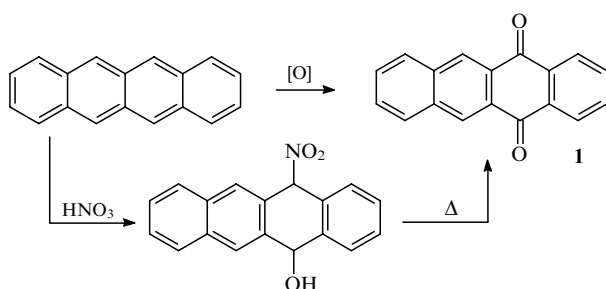
Наиболее изученным из этих соединений является 5,12-нафтаценхинон.

1. Методы синтеза 5,12-нафтаценхинона и его производных

Существующие методы синтеза 5,12-нафтаценхинонов можно разделить на две группы в зависимости от того, основаны ли они на использовании соединений, уже имеющих углеродный скелет нафтацена, или связаны с его построением.

Первая группа включает в себя реакции окисления нафтацена и его производных. В качестве окислителя применяются хромовый ангидрид в уксусной кислоте,^{35–38} хромовая кислота,³⁹ озон,⁴⁰ надбензойная кислота,⁴¹ азотная кислота⁴² и др.

Впервые незамещенный 5,12-нафтаценхинон (**1**) был получен окислением нафтацена хромовым ангидридом в уксусной кислоте.⁴³



Аналогичным способом были синтезированы замещенные производные 5,12-нафтаценхинона: 2-изопропил-, 2,8-диметил- и 2,9-диметилнафтаценхиноны.^{35, 36} При окислении нафтацена азотной кислотой первоначально происходит образование продукта присоединения, который при нагревании превращается в 5,12-нафтаценхинон (**1**).⁴²

Соединение **1** можно получить и окислением нафтацен-5-она.^{44, 45}

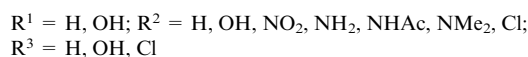
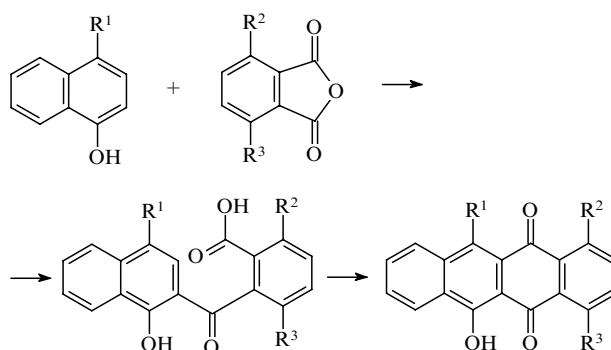
Окисление 1,4-дихлорнафтацена приводит к 7,10-дихлор-5,12-нафтаценхинону.³⁹ 6-Хлор- и 6-бром-5,12-нафтаценхиноны получены из 5,11-дигалогеннафтаценов.³⁸

Существуют данные, указывающие на образование 6,11-диокси-5,12-нафтаценхинона при парофазном окислении нафталина.^{46, 47} Предложен способ выделения 6,11-диокси-5,12-нафтаценхинона из кубовых остатков дистилляции фталевого ангидрида путем кодистилляции с вазелиновым маслом.⁴⁸

Вторая группа методов синтеза производных 5,12-нафтаценхинона основана на реакциях циклизации, из которых основными являются реакции внутримолекулярного ацилирования и диеновый синтез.

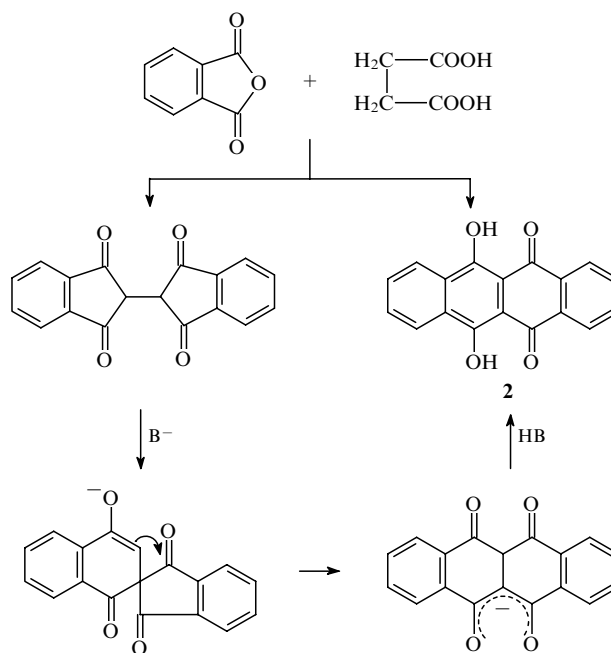
Реакция внутримолекулярного ацилирования, широко используемая в синтезе производных антрахинона, применяется и для получения нафтаценхинонов.

Ацилированием производных нафталина (или бензола) фталевым ангидридом (или ангидридом нафталин-2,3-дикарбоновой кислоты) по реакции Фриделя–Крафтва в присутствии $AlCl_3$ или борного ангидрида с последующей циклизацией образующейся 2-(β-нафтоил)бензойной (или 3-бензоил-2-нафтойной) кислоты смесью серной и борной кислот или в расплаве $AlCl_3$ – $NaCl$ были получены незамещенный 5,12-нафтаценхинон (**1**) и большое число его производных.^{49, 50}



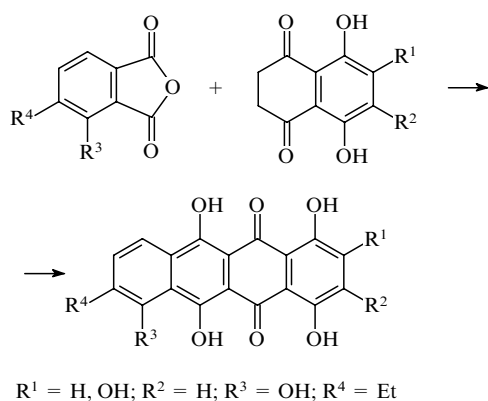
Описан синтез 6-хлор-5,12-нафтаценхинона циклизацией соответствующей нафтоилбензойной кислоты под действием P_2O_5 (см.⁵⁷).

Конденсация фталевого ангидрида с янтарной кислотой приводит⁵⁸ к дифталиденэтану, который легко превращается в нафтаценхинон **2**, но при этом в качестве побочного продукта образуется 40% бис-1,3-индандионила (**3**). Длительное кипячение соединения **3** в водном аммиаке или 10%-ном растворе ацетата натрия приводит к нафтаценхинону **2** с незначительным выходом.⁵⁹ Сплавление соединения **3** со смесью ацетата натрия и ацетата калия дает нафтаценхинон **2** с выходом 50–60%. В работе⁶⁰ предложен механизм этой реакции.

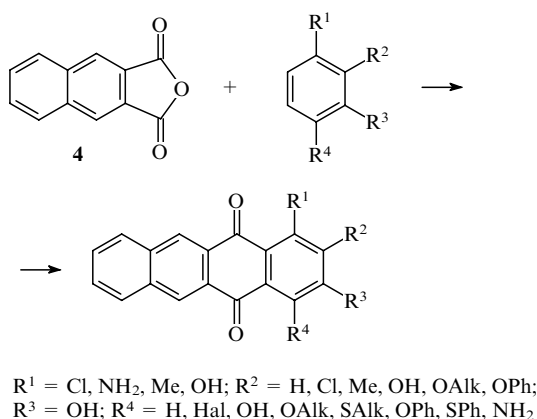


При синтезе ряда производных 5,12-нафтаценхинона, как и в случае аналогичных производных антрахинона, при наличии в ацилируемой молекуле сильных электронодонорных заместителей удается провести ацилирование фталевым ангидридом и циклизацию образующихся кислот в одну стадию. При взаимодействии 1,4-диоксинафталина и 4,5-дифторфталевого ангидрида с фталевым ангидридом в присутствии борного ангидрида получены 6,11-диокси-5,12-нафтаценхинон⁵² и 2,3-дифтор-5,12-нафтаценхинон⁶¹ соответственно.

Реакцией 3,4-дизамещенных фталевых ангидридов с производными 2,3-дигидронафтазарина в расплаве хлористого алюминия и хлористого натрия синтезирован целый ряд 5,12-нафтаценхинонов; приведены их спектральные характеристики.^{62, 63}

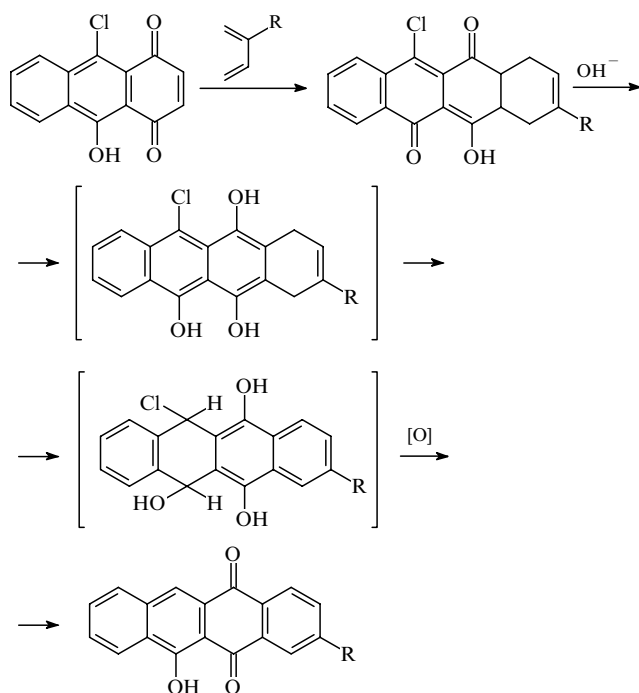


Взаимодействием ангидрида нафталин-2,3-дикарбоновой кислоты (**4**) с замещенными производными бензола в присутствии хлористого алюминия был синтезирован ряд замещенных 5,12-нафтаценхинонов.^{49, 64}



Конденсацией соединения **4** с замещенными аминифенолами в 80–100%-ной серной кислоте в присутствии борной кислоты при 100–200°C были получены⁶⁵ дисперсные красители, окрашивающие полиэфирные волокна в яркие желто-красные тона.

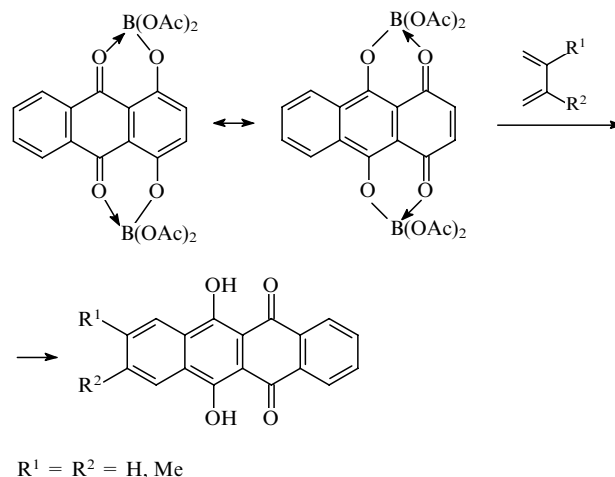
Схема 1



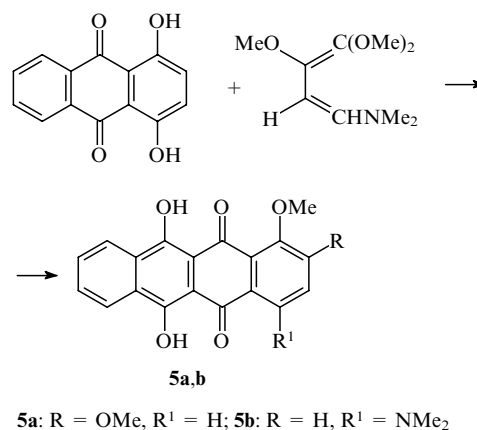
При получении 5,12-нафтаценхинонов по реакции Дильса–Альдера в качестве диенофила используют производные антрахинона, присоединяющие 1,3-диены. После чего образующиеся аддукты окисляют (схема 1).^{66–70}

Этим путем были синтезированы аналоги природных антибиотиков тетрациклинового ряда.^{71–73} Имеются убедительные доказательства,^{74, 75} что диенофил вступает в реакцию в виде 1,4-антрахинона.

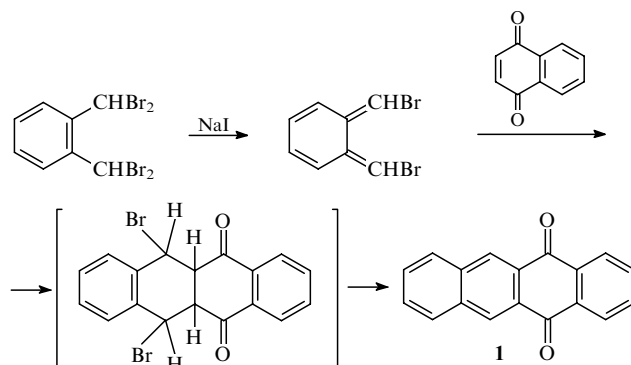
Реакцию Дильса–Альдера удается осуществить и для борных комплексов 1,4-диокси- и 1,4-диаминоантрахинонов.⁷⁶



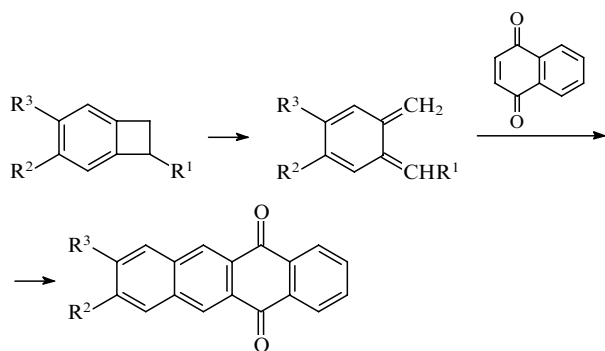
Из хинизарина и 4-диметиламино-1,1,2-триметоксибута-1,3-диена получена смесь нафтаценхинонов **5a** и **5b**.⁷⁷



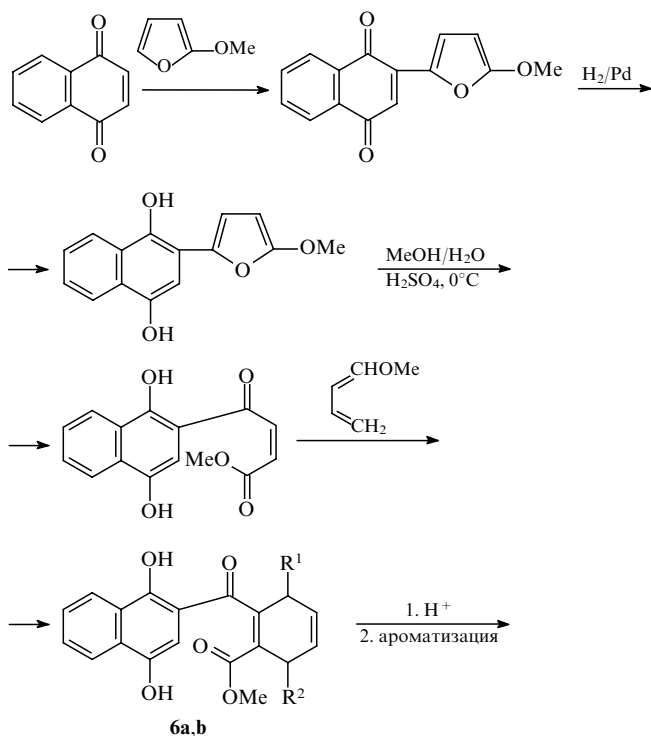
Присоединение к 1,4-нафтохинону такого диенофила, как дибром-*o*-бензохинондиметан, приводит к 5,12-нафтаценхинону (**1**). Дибром-*o*-бензохинондиметан получается при действии иодистого натрия на 1,2-бис(дибромметил)бензол.⁷⁸



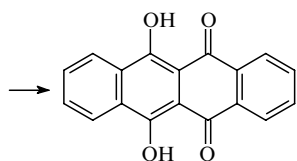
При циклоприсоединении бензоциклобутенов к 1,4-нафтохинону сначала, по-видимому, также образуются соответствующие *o*-хинондиметаны.⁷⁹



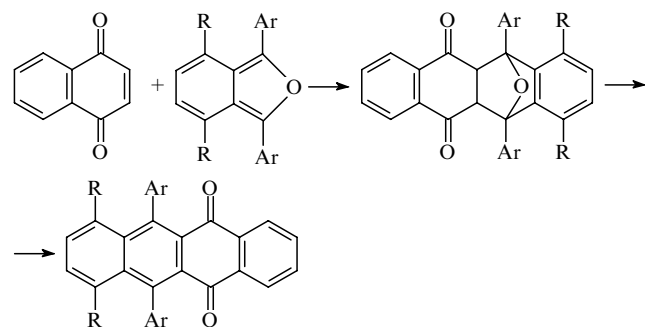
6,11-Диокси-5,12-нафтаценхинон может быть получен с невысоким выходом (13%) из 2-(5-метоксифурил)-1,4-нафтохинона.⁸⁰



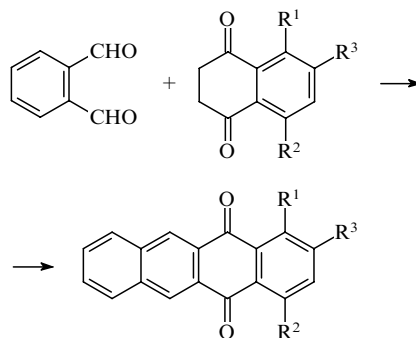
6a: R¹ = H, R² = OMe; 6b: R¹ = OMe, R² = H
6a : 6b = 2 : 3



Использование в реакции с 1,4-нафтохиноном бензофуранов позволяет синтезировать производные 5,12-нафтаценхинона.^{81–83}

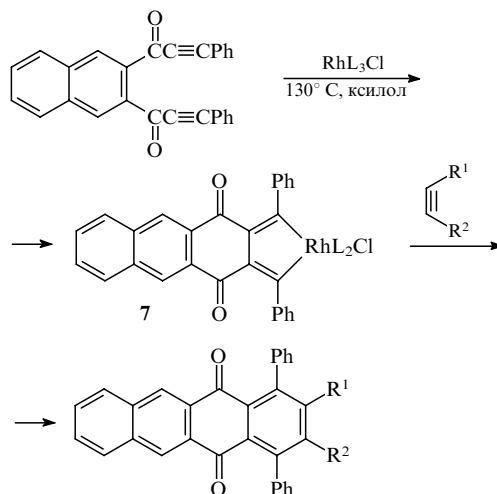


Производные 5,12-нафтаценхинона были получены также конденсацией ароматических орто-дигальдегидов с циклическими γ-дикетонами.^{84–86}



Аналогично из 1,2-диацилбензолов и 2,3-дигидронафтазарина в кислой среде получают 1,4-диокси-5,12-нафтаценхиноны.⁸⁷

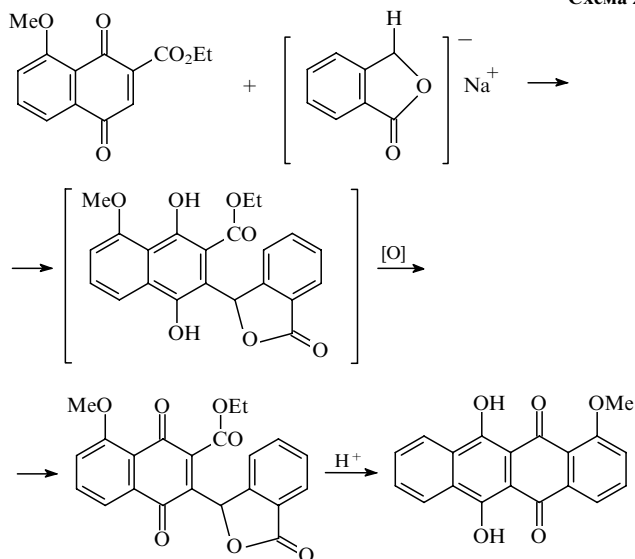
Предложен метод синтеза производных 5,12-нафтаценхинона через родиевые^{88–91} и никелевые⁹² комплексы, полученные при взаимодействии 1,2-бис-(1-оксо-3-фенилпроп-



L = PPh₃; R¹ = Me, OEt, COOEt, NEt₂; R² = H, Me

2-инил)нафталина с ML₃Cl. Так, при нагревании родиевых комплексов 7 с дизамещенными ацетиленами происходит циклоприсоединение с образованием тетразамещенных нафтаценхинонов:

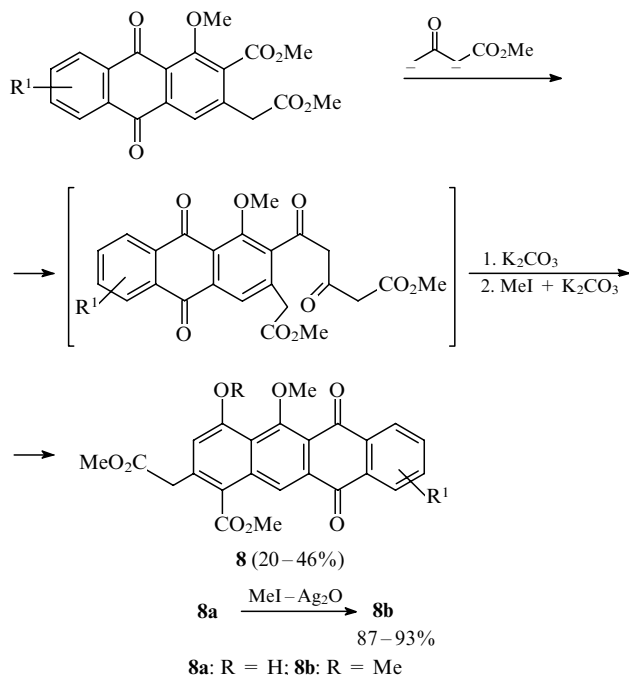
Схема 2



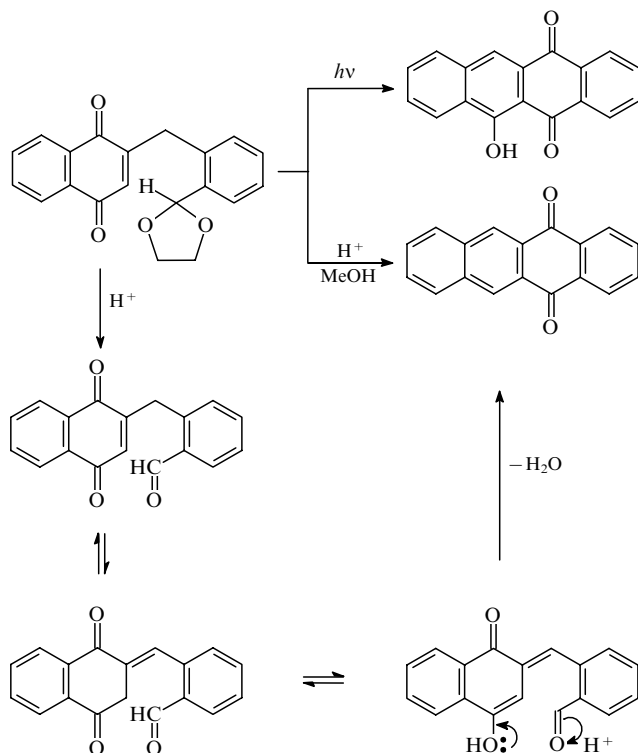
1,2-Бис-(1-оксо-3-фенилпроп-2-инил)бензол изомеризуется в 6-фенил-5,12-нафтаценхинон при нагревании или облучении УФ-светом.⁹³

Описан синтез 6,11-диокси-1-метокси-5,12-нафтаценхинона, первой стадией которого является присоединение фталид-иона к замещенному нафтохинону. Образующийся продукт присоединения претерпевает кислотно-катализируемую циклизацию с одновременным декарбоксилированием, давая замещенный нафтаценхинон (схема 2).⁹⁴

Производные нафтаценхинона могут быть получены конденсацией Кляйзена замещенных антрахинонов с дианионом метилацетоацетата с последующей циклизацией под действием карбоната калия.⁹⁵



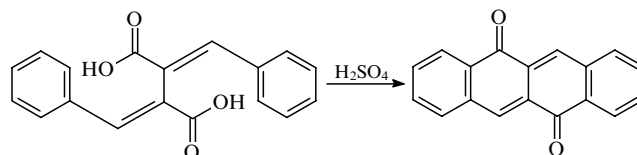
Облучение 2-[2-(1,3-диоксолан-2-ил)бензил]-1,4-нафтохинона в метаноле (при нейтральной, кислой или щелочной реакции раствора) дает с низким выходом 6-окси-5,12-нафта-



ценхинон. Гидролиз 1,4-нафтохинона в серной кислоте и метаноле приводит к нафтаценхинону (предложен механизм данной реакции).⁹⁶

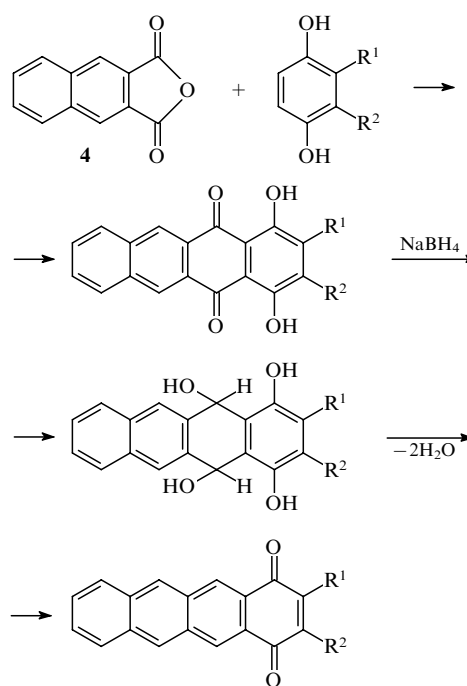
2. Методы синтеза 5,11- и 1,4-нафтаценхинонов

Изомерный 5,12-нафтаценхинону 5,11-нафтаценхинон (*ана*-нафтаценхинон) впервые был получен циклизацией 1,4-дифенилбута-1,4-диен-2,3-дикарбоновой кислоты в концентрированной серной кислоте.⁹⁷

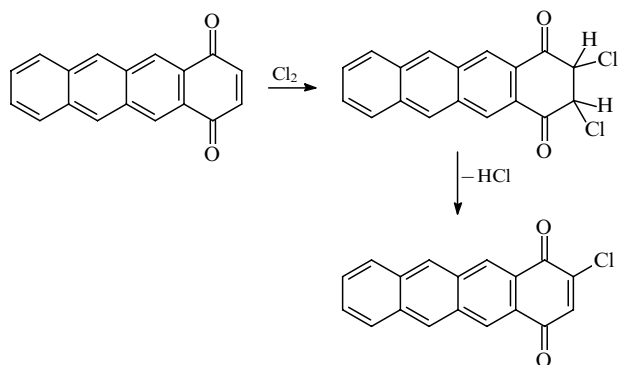


ана-Нафтаценхинон образуется также и при гидролизе 5,11-дибромнафтацена.³⁸ Синтез производных 5,11-нафтаценхинона будет описан позже в разделе, посвященном свойствам 5,11-нафтаценхинона.

1,4-Нафтаценхинон и его производные были получены конденсацией ангидрида нафталин-2,3-дикарбоновой кислоты (4) с производными гидрохинонов, содержащими заместители в положениях 2 и 3, с последующим восстановлением образующихся замещенных 1,4-диокси-5,12-нафтаценхинонов боргидридом натрия и дегидратацией.^{87, 98, 99}



1,4-Нафтаценхинон обладает многими свойствами так называемых «истинных» хинонов, имеющих изолированную двойную связь, таких как 1,4-нафтохинон и 1,4-антрахинон. Так, 1,4-нафтаценхинон довольно легко присоединяет по двойной связи молекулу хлора, давая 2,3-дигидро-2,3-дихлор-1,4-нафтаценхинон,^{98, 99} который легко отщепляет хлористый водород, превращаясь в истинный монохлорхинон.⁹⁹



Относительно неустойчивый продукт присоединения был охарактеризован по наличию в ИК-спектре интенсивной полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы при 1721 см^{-1} .

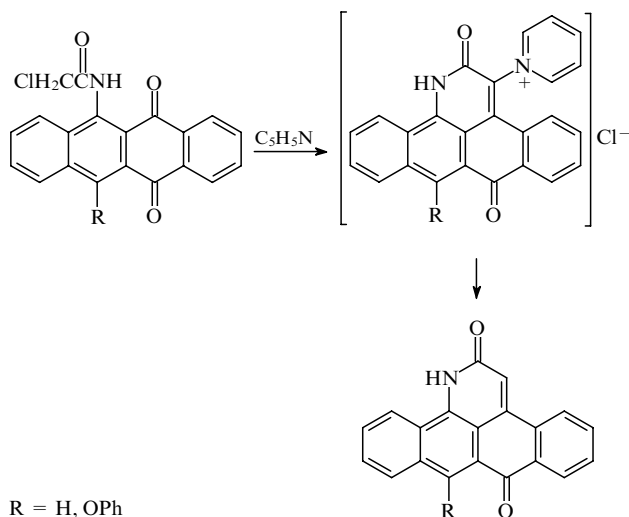
3. Методы синтеза гетероциклических *пери*-конденсированных производных нафтаценхинона

В ряду нафтаценхинонов важное место занимают его гетероциклические *пери*-конденсированные производные. В зависимости от места присоединения гетероцикла известны 1,12- и 11,12-замещенные производные.

Как и в случае производных антрахинона взаимодействие гетероатома или функциональной группы, находящихся в *пери*-положении к одной из карбонильных групп 5,12-нафтаценхинона, с этой карбонильной группой приводит к замыканию нового цикла между этими положениями. Реакция циклизации, приводящая к образованию новой связи с участием атома углерода карбонильной группы нафтаценхинона представляет собой реакцию внутримолекулярного нуклеофильного присоединения с последующей дегидратацией. Присоединение С-нуклеофила и дегидратация сопровождаются заменой в производных 5,12-нафтаценхинона связи $\text{C}=\text{O}$ на связь $\text{C}=\text{C}$ и образованием нового цикла.

Так, в 6-аминонафтаценхиноне С-нуклеофил, связанный с атомом азота, атакует карбонильную группу в положении 5, в результате чего происходит замыкание шестичленного азотсодержащего цикла с образованием нового гетероциклического производного нафтаценхинона — 2Н,8Н-нафто[1,2,3-*de*]бензо[*h*]хинолин-2,8-диона (нафтаценопиридоны).

Нафтаценопиридоны образуются в результате циклизации 6-(N-хлорацетил)амино-5,12-нафтаценхинонов в пиридине до соответствующих нафтаценопиридонил-3-пиридиновых хлоридов^{100, 101} и последующего восстановительного элиминирования пиридинового остатка.

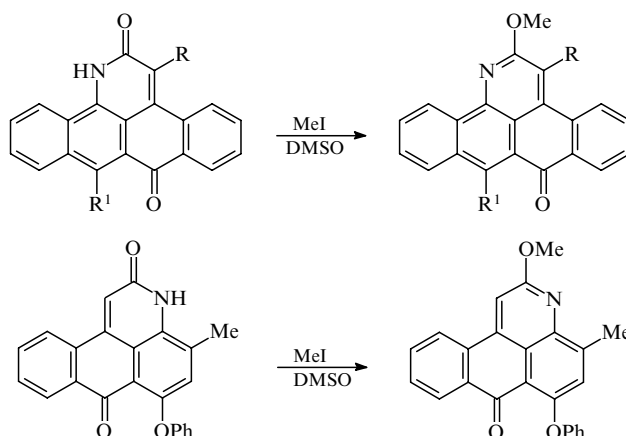


R = H, OPh

При нагревании 6-ацетиламино-5,12-нафтаценхинона и его 11-хлорпроизводного в феноле в присутствии карбоната натрия наряду с нафтаценопиридоном и его 9-феноксипроизводным в результате отщепления ацетильной группы в значительном количестве образуются 6-амино- и 6-амино-11-фенокси-5,12-нафтаценхиноны.¹⁰¹

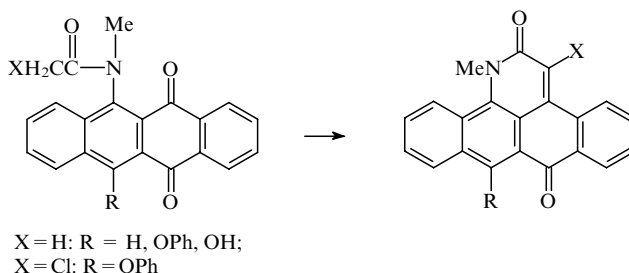
Взаимодействием 6-амино-11-хлор-5,12-нафтаценхинона с ацетоуксусным эфиром в феноле в присутствии карбоната калия получено 3-ацетильное производное нафтаценопиридоны.¹⁰¹ Условия проведения этой реакции такие же, как применяемые для синтеза антрапиридонов.¹⁰²

Метилирование нафтаценопиридонов иодистым метилом в диметилсульфоксиде приводит к 2-метоксинафтаценопиридинам (О-метильным производным), тогда как при метилировании антрапиридоны в тех же условиях образуется его N-метильное производное.



Такое различие в поведении сходных структур в одинаковых условиях связано, по-видимому, со стерическими препятствиями алкилированию по атому азота в случае нафтаценопиридонов. Действительно, стерически затрудненный 4-метил-6-феноксиантрапиридон, в отличие от 6-феноксиантрапиридоны, при метилировании образует 2-метокси-4-метил-6-феноксиантрапиридин (О-метильное производное).¹⁰¹

2Н,8Н-Метилнафто[1,2,3-*de*]бензо[*h*]хинолин-2,8-дионы (N-метилнафтаценопиридоны) получают нагреванием 6-(N-ацетил)метиламино-5,12-нафтаценхинона в 3%-ном водном¹⁰⁴ или спиртовом¹⁰⁵ растворе едкого натра. 6-(N-Ацетил)метиламино-11-хлор- и 6-(N-ацетил)метиламино-11-фенокси-5,12-нафтаценхиноны в этих условиях превращаются в 9-окси-N-метилнафтаценопиридоны. Удобным методом синтеза 9-фенокси-N-метилнафтаценопиридоны является нагревание 6-(N-ацетил)метиламино-11-фенокси-5,12-нафтаценхинона в феноле в присутствии карбоната калия.¹⁰³

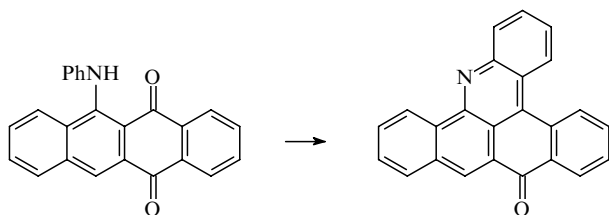


X = H: R = H, OPh, OH;
X = Cl: R = OPh

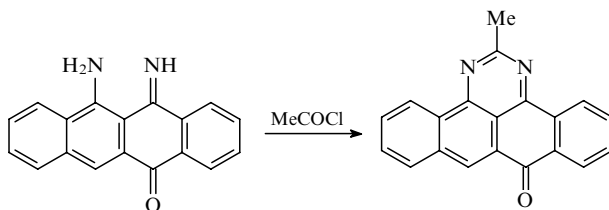
Нагревание 6-(N-хлорацетил)метиламино-11-фенокси-5,12-нафтаценхинона в феноле приводит к 3,9-дифенокси-N-метилнафтаценопиридоны, т.е. в этих условиях происходит циклизация с одновременным замещением в образующемся нафтаценопиридоны атома хлора в положении 3 на феноксильную группу.

Широко известный метод синтеза антрапиридонов — циклизация хлорацетиламиноантрахинонов в пиридине — оказался применим и для получения 9-фенокси-3-хлор-N-метилнафтаценопиридона.¹⁰⁰ Образующийся при нагревании хлорацетиламинопроизводного нафтаценхинона в пиридине 1-метил-9-феноксинафтаценопиридонил-3-пиридиний хлорид при последующем кипячении в нитробензоле превращается в нафтаценопиридон.¹⁰³

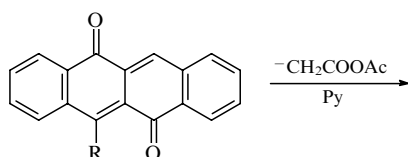
Циклизация 6-фениламино-5,12-нафтаценхинона в условиях, применяемых для синтеза керамидонинов, а именно, действие хлористого алюминия или 75%-ной серной кислоты, приводит к нафтаценокерамидонину¹⁰⁶ — 10H-нафто[*m,l*]бензо[*c*]акридон-10.



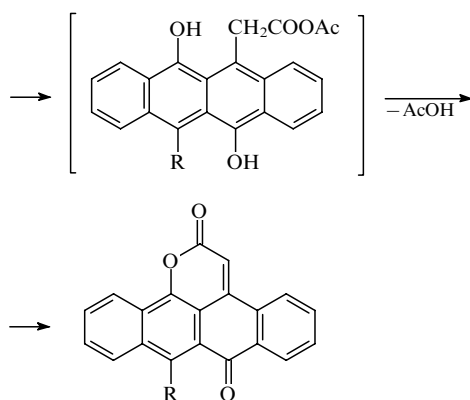
При взаимодействии 6-амино-5,12-нафтаценхинонимина с ацетилхлоридом в пиридине был получен нафтаценопиримидин¹⁰⁷ — 8H-дибензо[*e,l*]пиримидон-8.



Гетероциклические производные нафтаценхинона с кислородсодержащим шестичленным гетероциклом — 2H,8H-нафто[1,2,3-*de*]бензо[*h*]-1,2-хромен-2,8-дионы (нафтаценопироны) — образуются при взаимодействии 5,11-нафтаценхинонов с уксусным ангидридом в пиридине или триэтиламине.^{108, 109}



R = NAcPh (9), H, OPh



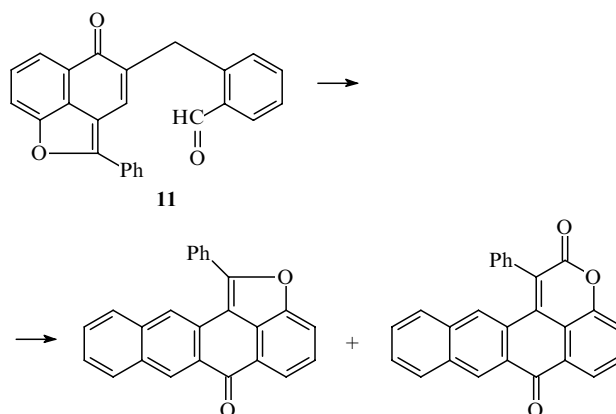
R = NAcPh, NHPh (10), H, OPh

Еще легче взаимодействует 6-(N-ацетил)фениламино-5,11-нафтаценхинон с малоновым эфиром в пиридине с образованием 3-карбэтоксинафтаценопирона.¹⁰⁸ Во всех

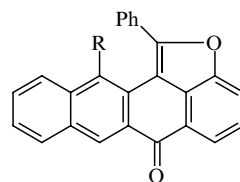
перечисленных реакциях, по-видимому, происходит присоединение (по типу реакции Михаэля) карбаниона, генерируемого из уксусного ангидрида в присутствии пиридина, к атому углерода в положении 12 с последующим окислением дигидропроизводного и образованием соответствующего пирона.

Кипячение соединения 9 (R = NAcPh) в смеси уксусной и соляной кислот приводит к пирону 10 (R = NHPh).¹⁰⁸

Из гетероциклических 1,12-*peri*-конденсированных производных нафтаценхинона известны соединения, содержащие фурановые и пироновые циклы. Действие цианистого натрия на альдегид 11 приводит к смеси нафтаценофурана (1-фенилнафто[2,3-*e*]бензо[*h,l*]изобензофуран-6-она) и нафтаценопирона (1-фенил,7H,12H-бензо[*c,d*]нафто[2,3-*g*]-1,2-хромен-2,7-диона). Нафтаценопирон образуется при взаимодействии нафтаценофурана с цианистым натрием.¹¹⁰

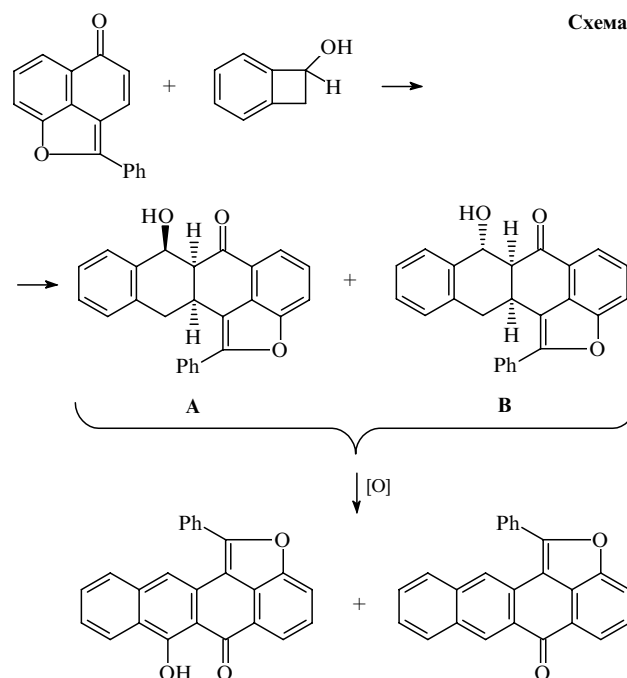


Обработка циангидрина альдегида 11 гидридом натрия приводит к циан- и оксизамещенным нафтаценофуранам.¹¹⁰



R = OH, CN

Схема 3



При термической конденсации производных нафтофурана с бензоциклобутенолом, идущей в темноте, образуется смесь стереоизомеров **A** и **B**, окислением которой получают смесь нафтаценофуранов (схема 3).¹¹¹

Обработка изомеров **A** и **B** раствором щелочи приводит к единственному нафтаценофурану.

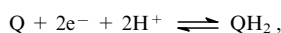
III. Химические свойства нафтаценхинонов

1. Свойства 5,12-нафтаценхинона и его производных

При обработке щелочным раствором гидросульфита натрия 5,12-нафтаценхинон превращается в неустойчивый 5,12-диоксинафтацен зеленого цвета. Образующийся нестабильный 5,12-диоксинафтацен легко окисляется в 5,12-нафтаценхинон, а также легко вступает в реакции диспропорционирования и кетонизации.¹¹³ Восстановительный потенциал 5,12-нафтаценхинона не измерен из-за нестабильности соответствующего ему гидрохинона (расчетное значение составляет -0.3146 В).¹¹⁴ Восстановление 5,12-нафтаценхинона оловом в уксусной кислоте приводит к устойчивому нафтацен-5-ону; кипячение с цинковой пылью в спиртовом щелочном растворе дает 5,12-дигидронафтацен.¹¹³

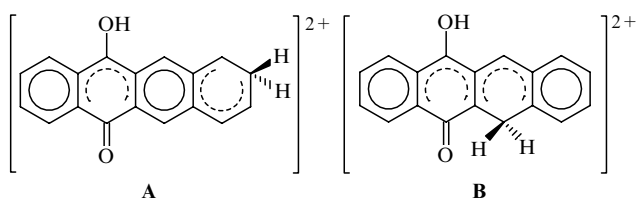
Восстановление алкилзамещенных оксинафтаценхинона смесью циклогексанол + циклогексанолят алюминия приводит к алкилзамещенным нафтаценам.^{115, 116}

Изучено¹¹⁷ полярографическое поведение 5,12- и 5,11-нафтаценхинонов в буферных смесях вода – пиридин различного состава. Наблюдаемая в кислых растворах обратимая двухэлектронная волна соответствует процессу¹¹⁷



где Q — нафтаценхинон.

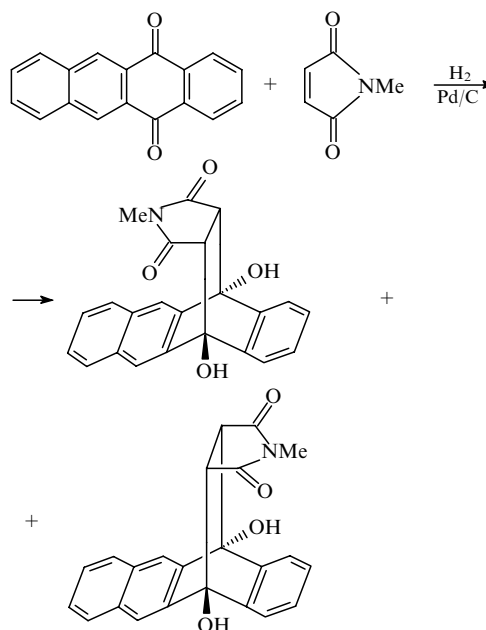
5,12-Нафтаценхинон протонируется в серной кислоте дважды. Определены¹¹⁸ величины pK_a для первой и второй ступеней протонирования, которые составляют -8.20 и -8.66 соответственно. Высказано предположение,¹¹⁸ что второй протон присоединяется к атому углерода терминального ароматического кольца. Квантовохимический расчет и данные ПМР свидетельствуют об образовании при протонировании структур **A** и **B**.¹¹⁹



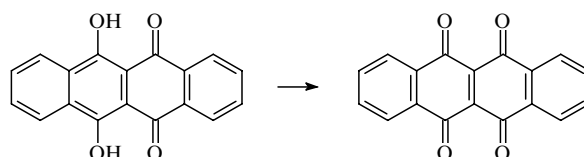
Методами полярографической и циклической вольтамперометрии изучен механизм электровосстановления в диметилформамиде 6,11-диокси-5,12-нафтаценхинона, который обратимо восстанавливается до 5,6,11,12-тетраоксинафтацена.¹²⁰

Потенциал полуволны восстановления 5,12-нафтаценхинона в диметилформамиде в присутствии перхлората лития увеличивается с ростом концентрации ионов лития, что объясняется образованием в этом случае ионных ассоциатов состава 1 : 1 и 1 : 2 (см. ¹²¹).

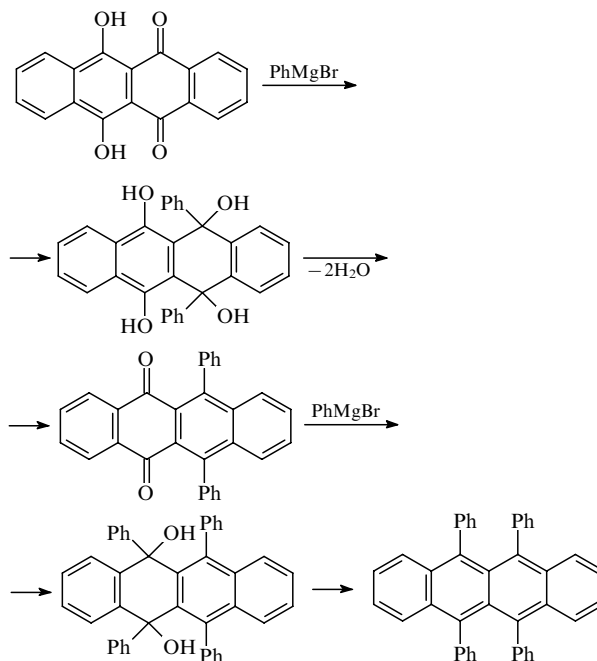
Каталитическое восстановление смеси 5,12-нафтаценхинона и N-метилмалеинида в пиридине дает два продукта, идентифицированных как *эндо*- и *экзо*-аддукты.¹²²



При окислении 6,11-диокси-5,12-нафтаценхинона азотной кислотой образуется 5,12;6,11-нафтацендикинон.⁴³

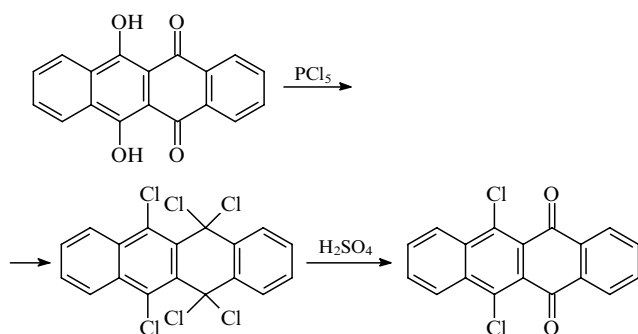


Взаимодействие нафтаценхинонов с фенилмагнибромидом приводит к диолам.



Эта реакция была использована в одном из синтезов, доказывающем структуру рубрена.¹²³

При взаимодействии PCl_5 с 6-окси-5,12-нафтаценхиноном в нитробензоле образуется 6-хлор-5,12-нафтаценхинон,^{38, 57, 124} а с 6,11-диокси-5,12-нафтаценхиноном — 5,5,6,11,12,12-гексахлордигидронафтацен, гидролиз которого в серной кислоте приводит к 6,11-дихлор-5,12-нафтаценхинону.



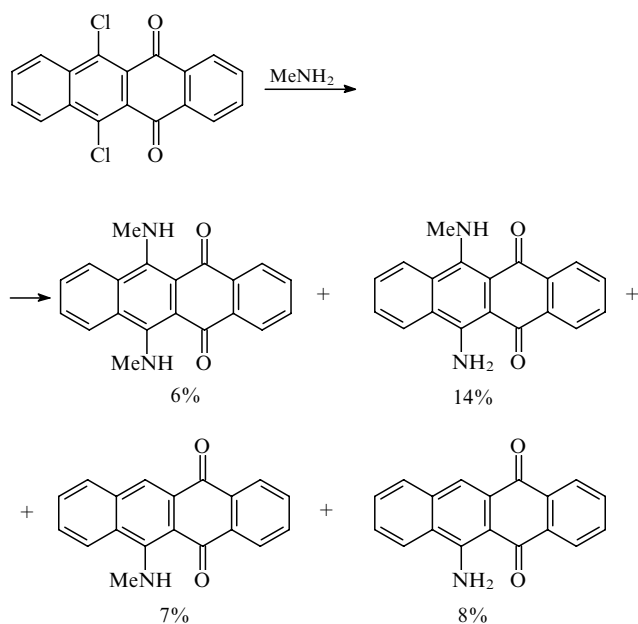
Реакцию 6,11-диокси-5,12-нафтаценхинона с PCl_5 проводят либо в тетрахлорэтаноле,¹²⁵ либо без растворителя в запаянной ампуле.¹²⁶ Предложена усовершенствованная методика синтеза 6,11-дихлор-5,12-нафтаценхинона в расплаве PCl_5 – хинон.¹²⁷

6,11-Дихлор-5,12-нафтаценхинон образуется также при нагревании 5,12-нафтаценхинона с хлористым сульфуром в запаянной ампуле.^{38, 124} С хлористым тионом 5,12-нафтаценхинон дает 6-окси-11-хлор-5,12-нафтаценхинон.¹²⁸

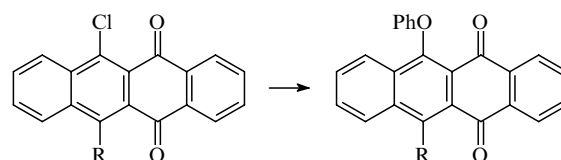
Подобно 1-галоген- и 1,4-дигалогенантрахинонам 6-галоген- и 6,11-дигалоген-5,12-нафтаценхиноны вступают в реакцию нуклеофильного замещения. Подвижность атомов галогена в этих соединениях близка.

6-Амино- и 6,11-диамино-5,12-нафтаценхиноны были получены обработкой хлорпроизводных нафтаценхинона *n*-толуолсульфамидом или бензамидом в присутствии солей меди с последующим гидролизом образующихся тозиламинопроизводных.^{49, 57} 6-Амино-5,12-нафтаценхинон может быть синтезирован также из 6-хлор-5,12-нафтаценхинона и аммиака под давлением.¹²⁹ Взаимодействие 6,11-дихлор-5,12-нафтаценхинона с одним молем *n*-толуолсульфамида в нитробензоле в присутствии солей меди и последующий гидролиз в серной кислоте приводит к 6-амино-11-хлор-5,12-нафтаценхинону.¹²⁷

Обработкой 6,11-дихлор-5,12-нафтаценхинона метиламином получена смесь аминов.¹³⁰

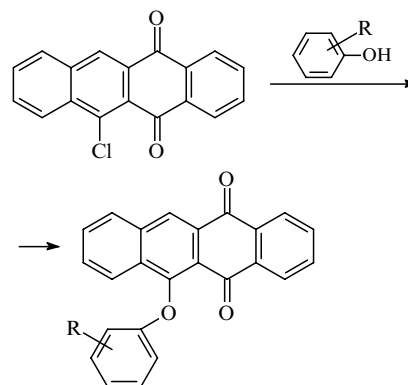


При взаимодействии галогеннафтаценхинонов с фенолятом калия в феноле образуются производные 11-фенокси-нафтаценхинона.^{127, 129}



$\text{R} = \text{NH}_2, \text{H}, \text{NHTs}, \text{OPh}$

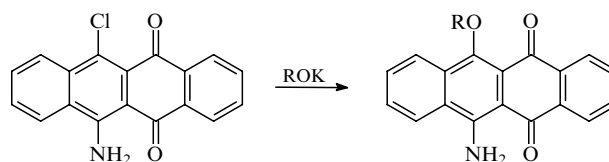
Реакцией 6-хлор-5,12-нафтаценхинона с замещенными фенолами был синтезирован ряд 6-арилокси-5,12-нафтаценхинонов.



$\text{R} = p\text{-Br}, p\text{-OH}, p\text{-OMe}, p\text{-NHPh}, 2,4,6\text{-Me}_3, p\text{-MeCO}, p\text{-NO}_2, p\text{-NH}_2$

6-(4-Аминофенокси)-5,12-нафтаценхинон получен восстановлением 6-(4-нитрофенокси)-5,12-нафтаценхинона на палладированном угле в муравьиной кислоте.¹³¹

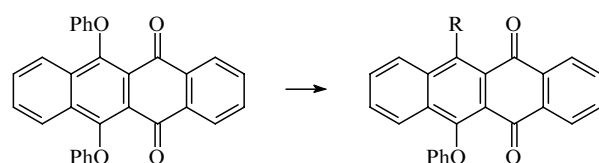
При нагревании 6-амино-11-хлор-5,12-нафтаценхинона и замещенного фенола в расплаве $\text{ArOH} - \text{ArO}^-$ в присутствии однохлористой меди синтезированы 11-арилоксипроизводные 6-амино-5,12-нафтаценхинона.¹³²



$\text{R} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4, p\text{-EtC}_6\text{H}_4, p\text{-MeOC}_6\text{H}_4, p\text{-HPhNC}_6\text{H}_4, p\text{-HOC}_6\text{H}_4, m\text{-ClC}_6\text{H}_4, p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$

Попытка синтезировать 6-амино-11-(4-гидроксифенокси)-5,12-нафтаценхинон нагреванием 6-амино-1-хлор-5,12-нафтаценхинона в избытке гидрохинона привела только к дегалогенированию исходного соединения. 6-Амино-11-(4-гидроксифенокси)-, и 6-амино-11-(4-фениламино)-5,12-нафтаценхиноны получены взаимодействием 6-амино-11-хлор-5,12-нафтаценхинона с соответствующим замещенным фенолятом калия в диметилсульфоксиде в присутствии однохлористой меди.¹³²

Взаимодействие 6,11-дифенокси-5,12-нафтаценхинона с алифатическими и ароматическими аминами приводит к 6-*R*-11-фенокси-5,12-нафтаценхинонам.¹²⁷



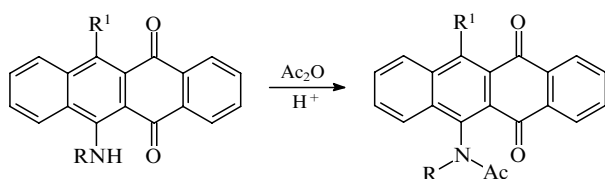
$\text{R} = \text{NHMe}, \text{NMe}_2, \text{NHPh}$

Переэтерификацией дифеноксинафтаценхинона метанолом в бензоле получен 6-метокси-11-фенокси-5,12-нафтаценхинон.¹²⁷

6-Ацетокси-11-фенокси-5,12-нафтаценхинон синтезирован из 6-окси-11-фенокси-5,12-нафтаценхинона и уксусного ангидрида в присутствии пиридина.¹²⁷

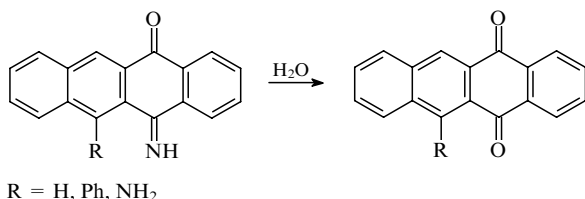
Ацетокси- и бензоилоксигруппы, расположенные в *периположении* к карбонильной группе нафтаценхинона под действием трифторуксусной кислоты, содержащей небольшие количества воды, превращаются в оксигруппы. С увеличением содержания воды скорость реакции первого порядка падает.¹³²

Ацетилирование аминаонафтаценхинонов уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты приводит к N-ацетилпроизводным.¹²⁷

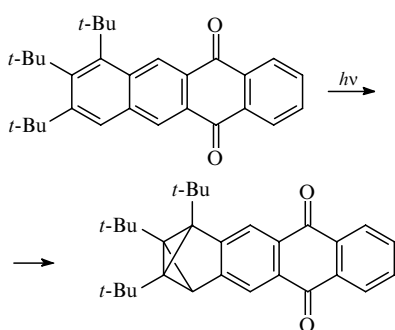


Окислением 6-амино-11-фенокси-5,12-нафтаценхинона надуксусной кислотой синтезирован 6-нитро-11-фенокси-5,12-нафтаценхинон.¹²⁷

Гидролиз нафтацен-5-имин-12-она приводит к 5,12-нафтаценхинону.^{44, 45, 107}



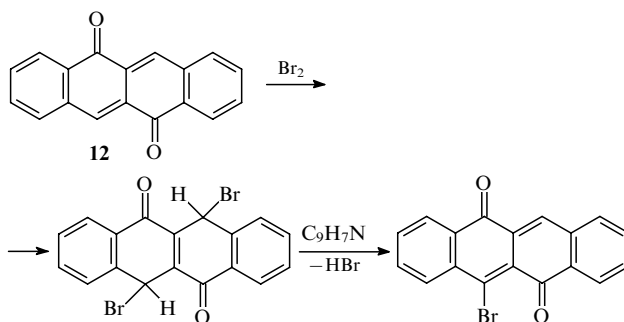
Синтезированы 8,9,10-три(*трет*-бутил)нафтаценхиноны, которые под действием света претерпевают фотовалентную изомеризацию с образованием кинетически стабильного бициклобутанового соединения с квантовым выходом 0.09 (см.¹³⁴).



2. Свойства 5,11-нафтаценхинонов

При восстановлении 5,11-нафтаценхинона (12) цинком образуется нафтацен,⁹⁷ а при сплавлении со щелочью на воздухе — 6,11-диокси-5,12-нафтаценхинон.⁹⁷

5,11-Нафтаценхинон легко присоединяет бром в положения 6 и 12 с образованием дибромдигидропроизводного, которое при обработке хинолином превращается в 6-бром-5,11-нафтаценхинон.³⁹



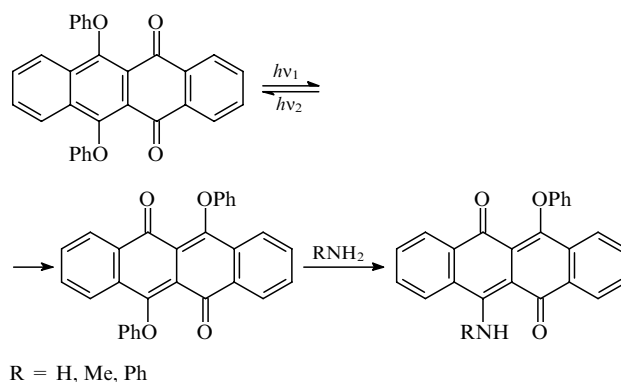
Реакция 6-бром-5,11-нафтаценхинона с анилином приводит к 6-фениламино-5,12-нафтаценхинону.³⁹

При нагревании 5,11-нафтаценхинона с хлористым сульфуром в нитробензоле при 120–150°C образуется 6-хлор-5,12-нафтаценхинон.^{38, 124} Эта реакция является примером превращения *ана*-хиноидной структуры в *n*-хиноидную. Если проводить реакцию с избытком хлористого сульфурида в запаянной ампуле, то получается 6,11-дихлор-5,12-нафтаценхинон.^{38, 124}

Из сказанного выше следует, что положения 6 и 12 молекулы 5,11-нафтаценхинона активны к действию нуклеофильных агентов. Так, нагревание 5,11-нафтаценхинона в анилине приводит к 6-фениламино-5,11-нафтаценхинону.³⁹

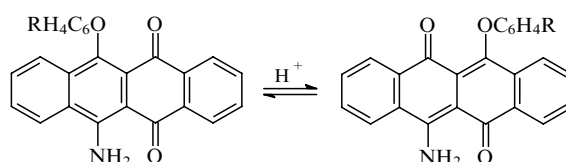
Реакции нуклеофильного замещения атома галогена в 6-галоген-5,11-нафтаценхинонах протекают гораздо в более мягких условиях,³⁹ чем аналогичные реакции в ряду 5,12-нафтаценхинона и антрахинона. 6-Бром-5,11-нафтаценхинон легко взаимодействует с первичными аминами при комнатной температуре с образованием с количественным выходом 6-аминопроизводных 5,11-нафтаценхинона.³⁹

Феноксильная группа в 6-фенокси-5,11-нафтаценхинонах чрезвычайно легко замещается на аминогруппу.¹³⁵ 6-Аминопроизводные 12-фенокси-5,11-нафтаценхинона были получены действием амина RNH₂ на 6,12-дифенокси-5,11-нафтаценхинон; последний образуется в результате фотоперегруппировки *n*-хинона.¹²⁷



Обработка 6-бром- и 6-фенокси-5,11-нафтаценхинонов вторичными аминами приводит не к третичным аминам, а к 6-окси-5,12-нафтаценхинону, что, вероятно, связано с невозможностью существования таких третичных аминов в стабильной *n*-хиноидной форме.¹⁰⁸

6-Амино-12-арилокси-5,11-нафтаценхиноны были получены кислотной перегруппировкой соответствующих *n*-хинонов.^{132, 136}



Ацетилирование аминопроизводных *ана*-нафтаценхинона уксусным ангидридом приводит к N-ацетиламино-5,11-нафтаценхинонам.^{108, 127}

Взаимодействие 6-окси- и 6,12-диокси-5,11-нафтаценхинонов с анилином в присутствии борной кислоты рассмотрено в разделе, посвященном таутомерным превращениям нафтаценхинонов.

IV. Спектральные свойства

В ИК-спектрах 5,12-нафтаценхинонов в области 1665–1678 см^{-1} имеются характерные для *n*-хинонов полосы поглощения валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ с интегральными интенсивностями $A_{\text{C}=\text{O}}$ равными 2.0 для каждой группы $\text{C}=\text{O}$. Наличие внутримолекулярных водородных связей снижает $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (особенно сильное влияние оказывает аминогруппа). Типичные для хинонов интенсивные полосы поглощения валентных связей хиноидного цикла $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ в области 1280 см^{-1} в случае *n*-нафтаценхинонов наблюдаются в области 1275–1290 см^{-1} .

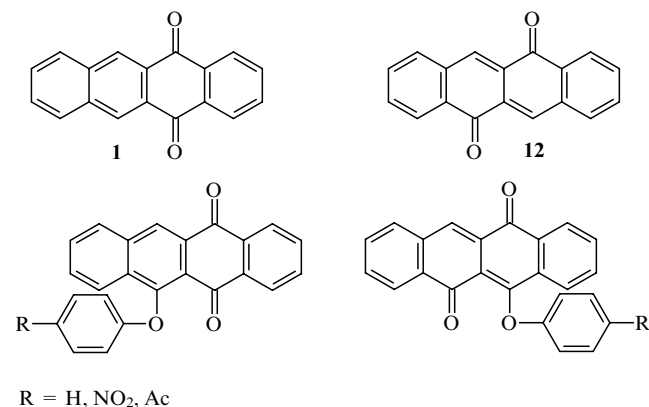
ИК-Спектры 5,11-нафтаценхинонов сильно отличаются¹³⁷ от спектров 5,12-нафтаценхинонов. Частота валентных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ снижается до 1650–1655 см^{-1} , а интегральная интенсивность $A_{\text{C}=\text{O}}$ — до 1.3. В области поглощения связей $\text{C}=\text{C}$ в спектрах 5,11-нафтаценхинонов в отличие от 5,12-нафтаценхинонов, имеется только одна полоса поглощения при 1595 см^{-1} повышенной интенсивности. Полосы поглощения связей хиноидных циклов в *ана*-изомерах смещены до 1320 см^{-1} при сохранении их интенсивности. Полученные данные указывают на увеличение степени делокализации π -электронной плотности в *ана*-изомерах по сравнению с пара-изомерами, как это было предположено в работе.¹³⁸ Это подтверждается как уменьшением значений $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ и $A_{\text{C}=\text{O}}$ (поскольку при делокализации снижаются дипольные моменты связи, характеризующиеся интегральными интенсивностями полос поглощения), так и увеличением интенсивности полос поглощения $\text{C}=\text{C}$ -связей в области 1595 см^{-1} .

Для расчета π -электронной плотности и энергии спектральных переходов в нафтаценхиноне использована двумерная модель электронного газа; полученные энергии переходов хорошо согласуются с экспериментальными данными.¹³⁹

Методом МО рассчитаны значения энергий локализации различного типа 5,12- и 5,11-нафтаценхинонов.¹⁴⁰

В молекуле *n*-нафтаценхинона основным хромофором является нафталиновое ядро с двумя карбонильными группами в β -положениях; а в молекуле *ана*-нафтаценхинона — дифенилбутadiен с двумя карбонильными группами.^{138, 141}

Спектр поглощения 5,12-нафтаценхинона (**1**) в гексане характеризуется длинноволновой полосой поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода с колебательной структурой и относительно слабым плечом, отвечающим $n\pi^*$ -поглощению.¹⁴² Подтверждением правильности такой интерпретации является



коротковолновое смещение $n\pi^*$ -полосы поглощения при возрастании числа колец в ряду бензохинон → нафтохинон → антрахинон. При переходе от антрахинона к нафтаценхинону дальнейших изменений в системе сопряженных связей, в которую включена карбонильная группа, уже не происходит и, следовательно, не возникает причин для дальнейшего коротковолнового смещения полосы поглощения, несмотря на увеличение числа колец в молекуле. Поэтому низшим синглетным состоянием у нафтаценхинона, как и у хинонов с меньшим числом колец, является $n\pi^*$ -состояние.¹⁴³

Введение феноксигруппы или более сложных заместителей в положение 6 молекулы нафтаценхинона не вызывает сколько-нибудь существенного изменения в положении длинноволновой $\pi\pi^*$ -полосы. $n\pi^*$ -Полоса в спектрах поглощения этих соединений явно не обнаруживается, возможно, из-за некоторого электронодонорного эффекта феноксигруппы, вызывающего повышение энергии $n\pi^*$ -перехода.

Батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения при введении окси- и аминогрупп в положение 6 нафтаценхинона можно легко объяснить, используя представления теории молекулярных орбиталей о влиянии электронодонор-

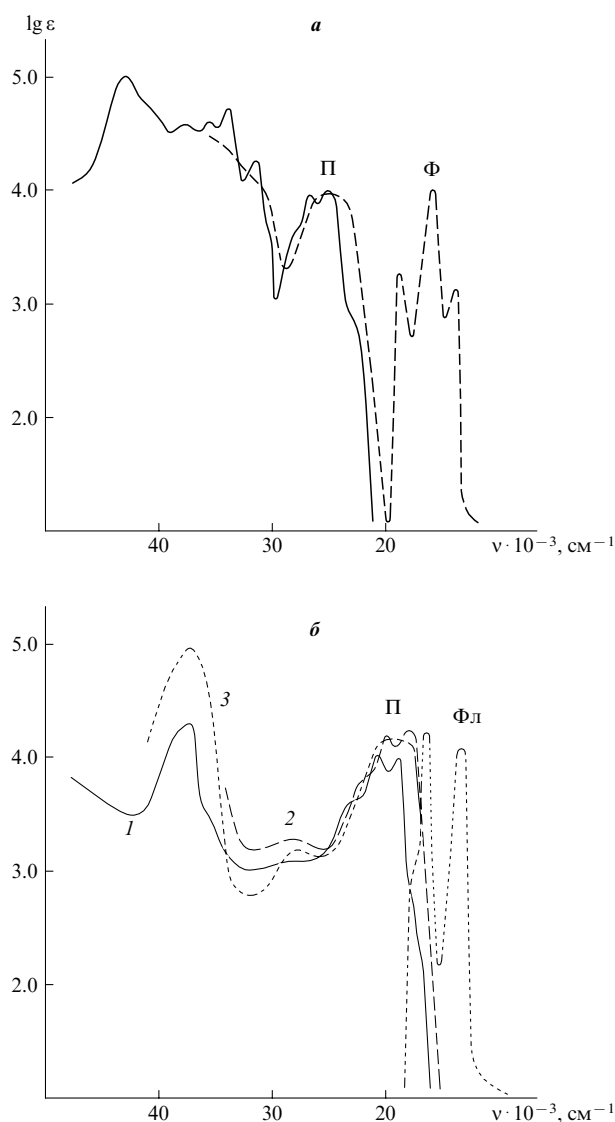
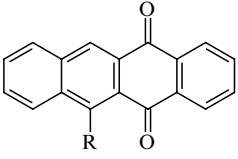
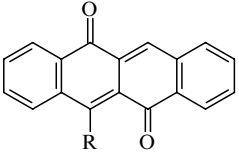
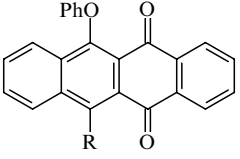
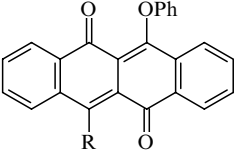


Рис. 1. Спектры поглощения (П), флуоресценции (Ф) и флуоресценции (Фл) нафтаценхинонов **1** (а) и **12** (б) в гексане (1), толуоле (2) и уксусной кислоте (3)¹⁴³

Таблица 1. Электронные спектры поглощения 5,12- и 5,11-нафтаценхинонов, а также 6-производных 11-фенокси-5,12- и 12-фенокси-5,11-нафтаценхинонов в толуоле

R	$\lambda_{\max}$, нм (lg ϵ)			
				
Cl	402 (3.73)	451 (4.20)	398 (3.74) 479 (4.19)	444 (4.20) 472 (4.21)
TsNH	427 (3.77)	—	422 (3.77)	509
NH ₂	382 (3.52) 474 (3.99)	490 (4.03) 513 (4.21) 522 (4.10)	389 (3.55) 468 (3.99)	474 (4.05) 503 (4.240) 538 (4.17)
NHAc	436 (3.85)	509	429 (3.87)	504 (4.20)
NHCOPh	—	—	434 (3.88)	500 (4.21)
NO ₂	—	—	394 (3.70)	453 (4.15) 479 (4.07)
NHMe	396 (3.52) 507 (4.09)	536 (4.11) 572 (4.01)	402 (3.73) 502 (4.09)	524 (4.15) 559 (4.07)
NMe ₂	393 (3.69) 408 (3.68) 469 (3.57)	—	408 (3.78)	— 465 (3.60)
NHPh	401 (3.85) 504 (4.00)	472 (3.91) 536 (3.92) 572 (3.82)	404 (3.84) 496 (3.95)	525 (3.94) 558 (3.86)
OMe	401 (3.77)	—	400 (3.82)	447 (4.16) 469 (4.16)
NAcMe	397	455 (4.20) 485 (4.20)	396 (3.85)	448 (4.19) 476 (4.20)
OH	447 (3.98)	—	443 (4.00)	—
OCOMe	397 (3.86)	—	396 (3.89)	—

ных заместителей на электронные спектры ароматических молекул. При введении электронодонорных заместителей появляется более высоколежащая заполненная π -орбиталь, что вызывает уменьшение энергии перехода $S_1 - S_0$. В случае сильного электронодонорного заместителя (к каковому относится аминогруппа) эта орбиталь в значительной степени отвечает гетероатому и может быть обозначена как $\pi_{\text{ЭД}}$ -орбиталь, а при более слабом заместителе (оксигруппа) представляет собой возмущенную верхнюю заполненную $\pi_{\text{АГ}}$ -орбиталь. В соответствии со сказанным, длинноволновая полоса поглощения 6-аминонафтаценхинона может быть отнесена к $\pi_{\text{ЭД}} \rightarrow \pi^*_{\text{ЭА}}$ -переходу, а полоса в области 25000–28000 см^{-1} — к $\pi_{\text{АГ}} \rightarrow \pi^*_{\text{ЭА}}$ -переходу.¹³⁸

Длинноволновая полоса 5,11-нафтаценхинона **12** относится к $\pi\pi^*$ -типу. Введение заместителей в пара-положение феноксильной группы 6-фенокси-5,11-нафтаценхинона практически не сказывается на энергии $^1\pi\pi^*$ -перехода, как и в случае соответствующих *n*-нафтаценхинонов.

Поглощение $\pi\pi^*$ -типа в спектрах *ана*-нафтаценхинонов явно не обнаруживается. В соответствии с результатами³ можно ожидать, что $\pi\pi^*$ -полоса поглощения в *ана*-нафтаценхинонах находится в непосредственной близости от $\pi\pi^*$ -уровней 1,4-нафтохинона и бензолидениндандиона. При этом оказывается, что энергия $\pi\pi^*$ -уровня нафтаценхинона очень близка к энергии $^1\pi\pi^*$ -уровня, несколько превышая его.¹⁴³

5,12-Нафтаценхинон не флуоресцирует ни при комнатной температуре, ни при 77 К. При 77 К отмечена длительная зеленая фосфоресценция 5,12-нафтаценхинона в метилпентане.¹⁴⁵ В гексане спектр фосфоресценции имеет хорошо разрешенную структуру¹⁴⁷ с интенсивным пиком при 1940 см^{-1} . Значительный интервал между полосами поглощения и фосфоресценции (6000 см^{-1}), длительность фосфоресценции ($\tau_{\text{фс}} \sim 0.3$ с)¹⁴⁵ позволяют отнести фосфоресценцию к $\pi\pi^*$ -состоянию. Аналогичная картина наблюдается и для замещенных *n*-нафтаценхинонов. Собственная флуоресценция у 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона отсутствует (рис. 1).¹⁴³

Растворы 5,11-нафтаценхинона не обнаруживают собственной люминесценции ни при комнатной температуре, ни при 77 К. Слабая, усиливающаяся во времени флуоресценция отнесена к появлению 6-окси-5,12-нафтаценхинона — продукта превращения 5,11-нафтаценхинона.

В уксусной кислоте, тушащей флуоресценцию 6-окси-5,12-нафтаценхинона, при 77 К обнаружена яркая зеленая флуоресценция 5,11-нафтаценхинона. «Активация» флуоресценции 5,11-нафтаценхинона полярным растворителем свидетельствует о том, что $^3\pi\pi^*$ -уровень, расположенный ниже $^1\pi\pi^*$ -уровня в неполярных растворителях, в полярной уксусной кислоте оказывается выше $^1\pi\pi^*$ -уровня и не участвует более в безызлучательной дезактивации последнего.¹⁴³

У 6-фенокси-5,11-нафтаценхинона в уксусной кислоте собственная флуоресценция не наблюдается. Введение заместителей в феноксигруппу не изменяет заметно люминесцент-

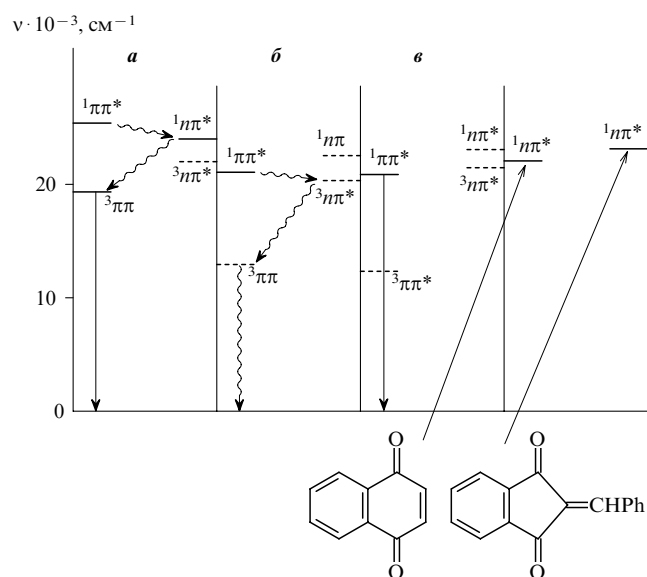


Рис. 2. Диаграмма электронных уровней.

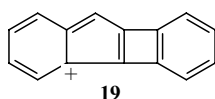
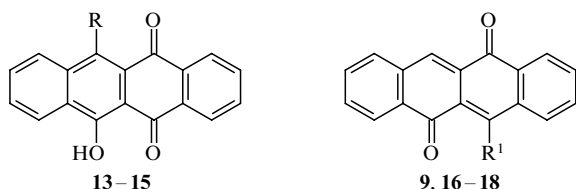
Ф — фосфоресценция (а, б) $\tau = 0.3$ с; ФЛ — флуоресценция (в) *n*- (1) и *ана*-нафтаценхинонов (12) в гексане (а, б) и уксусной кислоте (в); пунктиром показаны уровни, не проявляющиеся в оптических переходах

ных свойств молекулы. Такое различие в поведении 5,11-нафтаценхинона и его 6-феноксизамещенных, вероятно, связано с протеканием конкурирующего процесса фотоизомеризации в феноксипроизводном. На рис. 2 показана диаграмма состояний и наиболее вероятные пути деградации энергии возбуждения 5,12- и 5,11-нафтаценхинонов.¹⁴³

Электронные спектры поглощения 6-замещенных нафтаценхинона¹²⁹ имеют большое сходство (в отношении положения $\lambda_{\text{макс}}$) с аналогичными спектрами 6-производных 11-феноксинафтаценхинона.¹²⁷ Прослеживается определенная аналогия во влиянии заместителей в положении 6 нафтаценхинона и положении 1 антрахинона на цветность этих соединений.

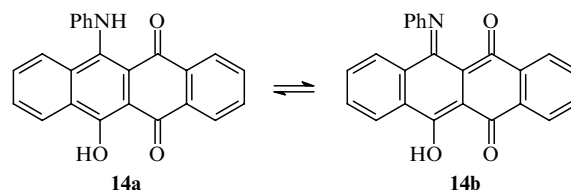
Природа заместителей в арильном ядре 6-арилокси-5,12-,¹³¹ 6-амино-11-арилокси-5,12-¹³² и 6-арилокси-5,11-нафтаценхинонов¹³¹ мало влияет на положение длинноволновых максимумов поглощения и значения коэффициента экстинкции (табл. 1).

Сопоставление по методу пропорционального отклика максимумов длинноволновых полос поглощения 6-*R*-11-фенокси-5,12- и 6-*R*-11-фенокси-5,11-нафтаценхинонов указывает на наличие линейной корреляции ($r = 0.992$), что, по-видимому, может свидетельствовать об одинаковой природе этих полос.¹²⁷



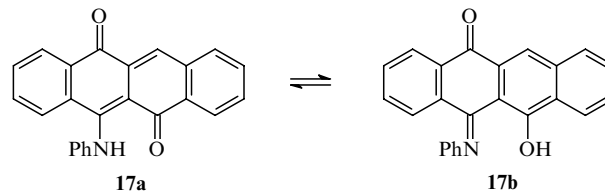
R = H (13); NHPh (14); NAcMe (15); R¹ = NH₂ (16); NHPh (17); NAcPh (9); MeNCPH (18)

Изучение масс-спектров соединений 13–18 показало,¹⁴⁶ что основным процессом диссоциативной ионизации соединений 13 и 16 является последовательное удаление двух карбонильных групп, т.е. антрахиноновый тип распада, приводящий к образованию стабильной структуры 19. Сходный тип фрагментации соединений 13 и 16 является косвенным доказательством существования 6-амино-5,11-нафтаценхинона (16) в возбужденном состоянии при ионизации электронным ударом в *n*-хиноидной форме. В масс-спектре соединения 14 наряду с фрагментами, характеризующими *n*-хиноидную форму 14а имеется достаточное количество специфических фрагментов, отвечающих *ана*-хинониминной форме 14б.



Диспропорционирование соединения 15 после удаления ацетильной группы протекает, вероятно, в *ана*-хинониминной форме.

Характерное для соединений *n*-хиноидного строения 13–15 последовательное элиминирование двух карбонильных групп не наблюдается при диссоциативной ионизации *ана*-хинонов 16–18. Специфические процессы фрагментации, по всей видимости, обусловлены тем, что в возбужденном состоянии при ионизации электронным ударом 6-фениламино-5,11-нафтаценхинон находится преимущественно в *n*-хинониминной форме 17б.

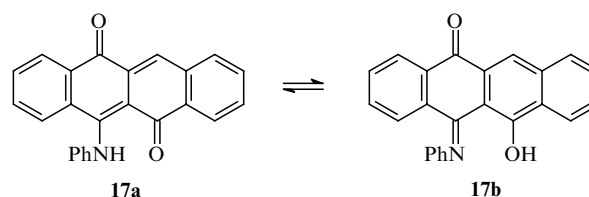


Результаты анализа масс-спектров соединений 17 и 18 также подтверждают такой путь распада *ана*-фениламинозамещенных нафтаценхинона.¹⁴⁷

V. Таутомерия производных нафтаценхинона

1. Прототропные, ацилотропные перегруппировки

Электронные спектры поглощения 6-фениламино-5,11-нафтаценхинона (17) меняются в зависимости от полярности используемого растворителя. Семейство спектральных кривых в смесях CCl₄–EtOH разного состава характеризуется наличием изобестической точки, что свидетельствует о присутствии в растворе двух окрашенных форм (рис. 3). Особенности спектральных свойств соединения 17 могут быть объяснены¹³¹ существованием таутомерии, обусловленной миграцией протона между *пери*-расположенными атомами O и N.



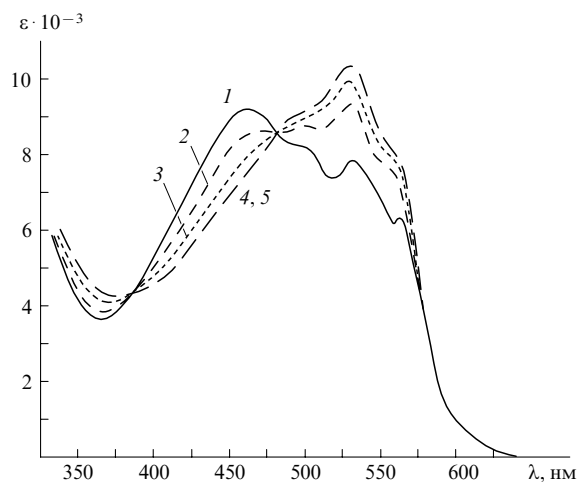
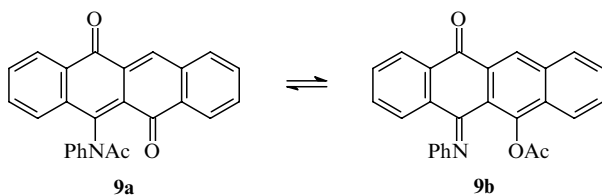


Рис. 3. Электронные спектры поглощения 6-фениламино-5,11-нафтаценхинона в CCl_4 (1), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (5) и в смеси CCl_4 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, взятых в различных соотношениях: 4:1 (2), 1:1 (3) и 1:4 (4)

Учитывая сходство абсорбционных характеристик у изоэлектронных молекул, можно ожидать, что спектр *n*-хинониминного таутомера будет похож на спектр 6-окси-5,12-нафтаценхинона, поэтому более коротковолновая полоса поглощения, появляющаяся в неполярных растворителях, отнесена к 6-окси-5-фенилиминанафтацен-12-ону (17b), а более длинноволновая — к аминопроизводному *ана*-нафтаценхинона 17a.

Аналогичные прототропные превращения свойственны и 6-фениламино-12-фенокси-5,11-нафтаценхинону. 6-Амино- и 6-алкиламино-5,11-нафтаценхиноны в растворителях различной полярности существуют преимущественно в *ана*-хиноидной форме.¹³¹

Для некоторых производных 6-фениламино-5,11-нафтаценхинона обнаружена способность к N,O-ацилотропии. В зависимости от применяемого для перекристаллизации растворителя 6-(N-ацетил)фениламино-5,11-нафтаценхинон (9) может быть выделен в двух формах, отличающихся цветом кристаллов. На основании анализа данных ИК-спектров «красной» форме приписано строение *ана*-хинона 9a, «желтой» — *n*-хинонимина 9b.

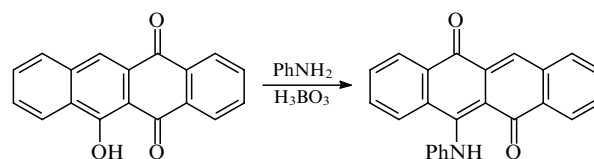


Электронные спектры поглощения соединений 9a и 9b в одних и тех же растворителях идентичны. Семейство спектральных кривых как соединения 9a, так и 9b в смесях декан—этанол различного соотношения характеризуются наличием изобестических точек, что является свидетельством ацилотропного равновесия 9a ⇌ 9b. С помощью метода модельных соединений ориентировочно оценены константы этого таутомерного равновесия, составляющие в этаноле 2.0, в декане 0.4 (см.¹⁰⁸).

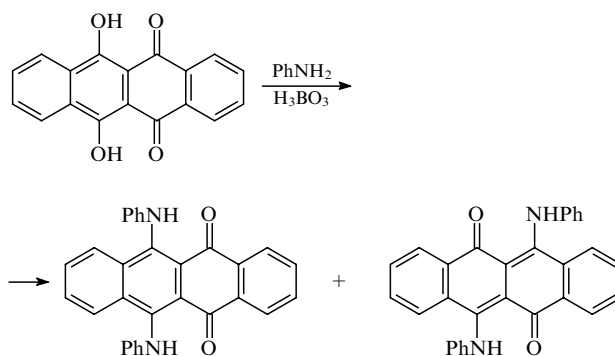
6-Бензоилфениламино-5,11-нафтаценхинон также существует в растворах в двух формах, но в отличие от ацетильного производного, как в полярных, так и в неполярных растворителях наблюдается преобладание *n*-хинониминной формы.¹⁰⁸

6-(N-Ацетил)метиламино-5,11-нафтаценхинон не обладает ацилотропными свойствами.¹⁰⁸

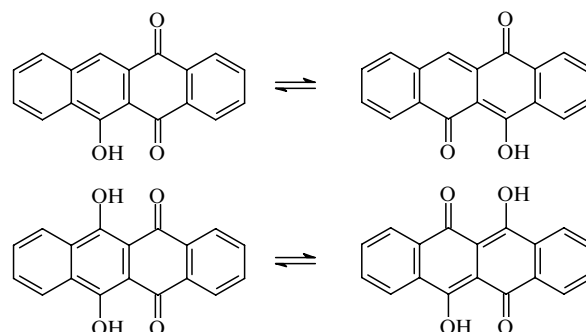
При кипячении 6-окси-5,12-нафтаценхинона с анилином в присутствии борной кислоты вместо ожидаемого 6-фениламино-5,12-нафтаценхинона образуется его изомер — 6-фениламино-5,11-нафтаценхинон.³⁹



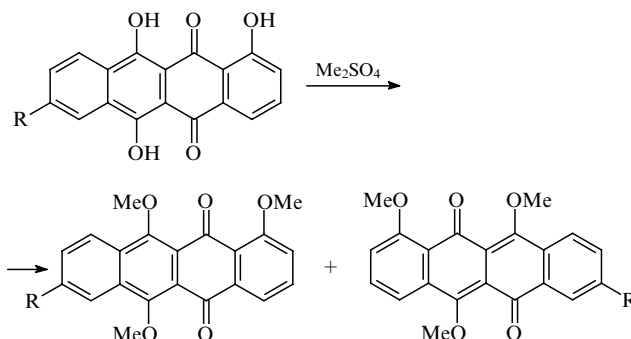
Аналогичная реакция 6,11-диокси-5,12-нафтаценхинона приводит к смеси двух изомеров.^{124, 125}



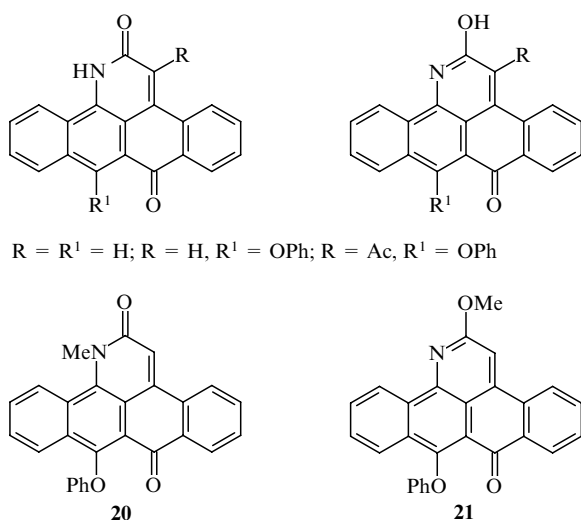
Эти факты позволили предположить наличие таутомерного равновесия.^{39, 124}



При метилировании производных триоксинафтаценхинона были получены изомерные соединения, имеющие пара- и *ана*-хиноидное строение.¹⁴⁸



Для гетероциклических *пери*-конденсированных производных нафтаценхинона обнаружена¹⁰¹ лактим-лактазная таутомерия нафтаценопиридонов, в отличие от аналогичных производных антрапиридонов, не способных к такому типу прототропии.



Из анализа спектральных данных нафтаценопиридоны и его закрепленных лактамной (**20**) и лактимной (**21**) форм следует, что пиридоны в полярных растворителях (N-метилпирролидон, гексаметапол, диметилсульфоксид) существуют в основном в лактимной форме. Ориентировочное значение константы таутомерии лактам $\rightleftharpoons$ лактим для незамещенного нафтаценопиридоны в N-метилпирролидоне при 25°C составляет 0.4 (см.¹⁰¹).

2. Арилотропная перегруппировка *peri*-арилокси нафтаценхинонов

Одним из интереснейших свойств производных нафтаценхинона является способность *peri*-арилокси замещенных 5,12-нафтаценхинонов к обратимому изменению окраски их растворов под действием света с различной длиной волны, т.е. к фотохромным превращениям (рис. 4).^{135, 149}

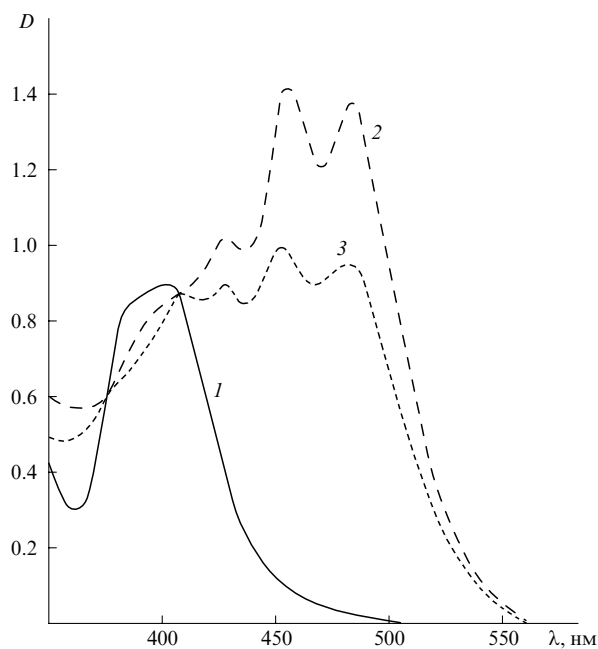
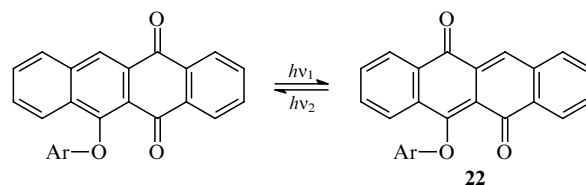


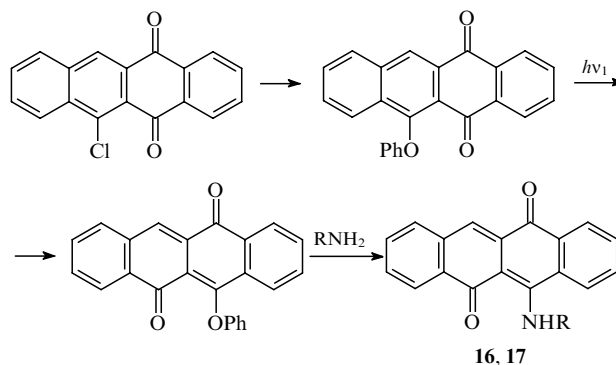
Рис. 4. Электронные спектры поглощения 6-(β-нафтокси)-5,12-нафтаценхинона в толуоле ($c = 7.6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 2$ см). 1 — исходный раствор, приготовленный в темноте; 2 — раствор 1, облученный в течение 2 мин через светофильтр УФС-1; 3 — раствор 2, облученный в течение 5 мин через светофильтр ЖС-16. Источник облучения — ртутная лампа ДРК-120

Фотохромизм *peri*-арилокси нафтаценхинонов обусловлен фотоизомеризацией под действием света *n*-хиноидной структуры в *ана*-хиноидную в результате миграции арильного ядра к атому кислорода карбонильной группы, находящейся в *peri*-положении к ArO-группе.¹⁴⁹



Подтверждением образования *ана*-хиноидной структуры в результате фотоперегруппировки 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона является сходство электронных спектров поглощения фотоиндуцированной формы **22** и 5,11-нафтаценхинона и 6-бром-5,11-нафтаценхинона.¹³⁵ Кроме того, интенсивности полос валентных колебаний C=O (1685 и 1682 см⁻¹) 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона после облучения уменьшаются и появляются новые полосы поглощения C=O (1635 и 1660 см⁻¹), характерные для *ана*-нафтаценхинонов.¹⁵⁰

Фотоиндуцированная форма 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона — устойчивое в обычных условиях соединение, которое легко превращается под действием аммиака и анилина в азотсодержащие производные **16**, **17** *ана*-нафтаценхинона.¹³⁵



Осуществлен встречный синтез соединений **16**, **17** (см.^{39, 97, 151}) из 6-бром-5,11-нафтаценхинона. Предполагается, что внутримолекулярная фотоарилотропная перегруппировка нафтаценхинона протекает скорее всего по ассоциативному механизму, хотя нельзя полностью исключить возможность диссоциативного механизма с промежуточным образованием контактной ионной или радикальной пары. Косвенным доказательством гетеролитического разрыва связи C=O (полученным методом ЭПР) является отсутствие радикалов при облучении системы *n*-хинон $\rightleftharpoons$ *ана*-хинон. Разрыву связи C=O предшествует образование σ-комплекса, стабилизация которого может приводить либо к *n*-, либо к *ана*-хиноидной структуре.¹⁴⁹

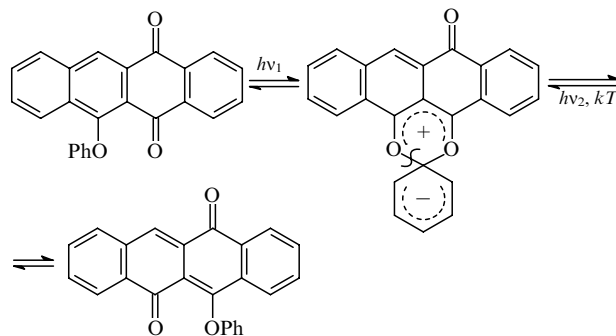
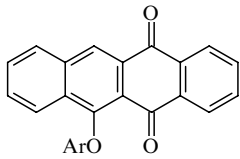
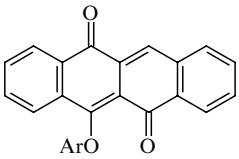
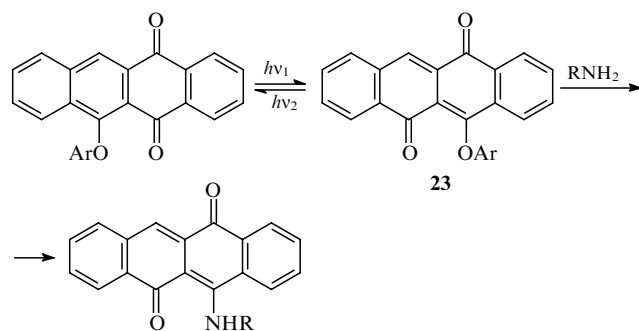


Таблица 2. Молярные коэффициенты поглощения и квантовые выходы прямой (Φ_B) и обратной (Φ_A) фотоизомеризации 6-арил-окси-5,12- и 6-арилокси-5,11-нафтаценхинонов в толуоле ($\lambda_{акт} = 366$ нм)

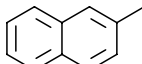
Ar						
	$\lambda_{\max}$, нм	$\epsilon \cdot 10^3$	Φ_B	$\lambda_{\max}$, нм	$\epsilon \cdot 10^3$	Φ_B
C ₆ H ₅	400	6.0	0.3	480	1.7	0.05
<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	397	5.9	0.36	480	1.8	0.10
<i>p</i> -ONC ₆ H ₄	400	5.2	0.06	480	1.7	0.32
<i>p</i> -OMeC ₆ H ₄	400	5.8	0.08	480	1.6	0.03
<i>p</i> -PhNHC ₆ H ₄	396	6.4	0.02	476	1.8	0.01
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	410	6.7	0.08	498	1.3	0.05
<i>p</i> -MeCOC ₆ H ₄	400	6.0	0.27	480	1.8	0.10
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	395	6.0	0.20	480	1.9	0.05
<i>p</i> -NH ₂ C ₆ H ₄	395	5.5	0.13	480	1.7	0.07
β -C ₁₀ H ₇	398	5.7	0.16	478	1.7	0.07
<i>p</i> -PhC ₆ H ₄	398	5.4	0.20	478	1.8	0.10

На основании сравнительного анализа спектрально-кинетического поведения возникающих при лазерном фотовозбуждении промежуточных продуктов и Т-состояний нефотохромных *n*- и *ана*-нафтаценхинонов предложен механизм изомеризации 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона в растворах органических растворителей при комнатной температуре. Фотовозбуждение исходной формы 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона излучением 347 нм вызывает переход молекулы в окрашенную форму через промежуточный фотопродукт триплетной природы. Фотовозбуждение окрашенной формы приводит к заселению Т-состояния этой формы, дезактивация которой не сопровождается переходом молекулы в исходную форму.¹⁵²

Природа заместителя в арильном ядре мало влияет на положение длинноволновых максимумов поглощения и коэффициент экстинкции ϵ , но существенно сказывается на значениях квантовых выходов прямой и обратной реакции арилоксинафтаценхинонов. Однако зависимость величины квантового выхода от электронной природы заместителя не обнаружена (табл. 2).¹³¹



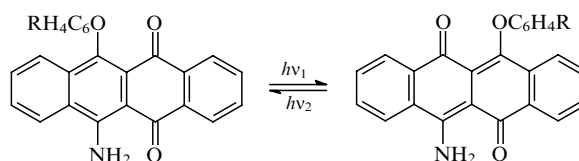
Ar = Ph, *p*-HOC₆H₄, *p*-MeOC₆H₄, *p*-PhNHC₆H₄, 2,4,6-Me₃C₆H₂,

p-MeCOC₆H₄, *p*-NO₂C₆H₄, *p*-NH₂C₆H₄, *p*-PhC₆H₄, 

Способность фотоиндуцированной формы арилоксинафтаценхинонов реагировать с аминами при комнатной температуре использована для определения молярных коэффициентов экстинкции ϵ *ана*-арилоксинафтаценхинонов **23** без выделения их в индивидуальном виде.¹⁵³

Растворы 11-фенокси-5,12-нафтаценхинонов, содержащие в положении 6 нафтаценового ядра заместители различной электронной природы (Cl, NO₂, OMe, NH₂, NHTs, NHAc, NAcMe), в полярных и неполярных растворителях обладают фотохромными свойствами. Нефотохромными оказались 6-диметиламин-, 6-фениламин-, 6-окси-, 6-ацетокси-11-феноксинафтаценхиноны. В ряду 6-(N-ацетил)метиламино-, 6-амино-, 6-метиламино-11-фенокси-5,12-нафтаценхинонов по мере увеличения электронодонорности заместителя уменьшается светочувствительность этих соединений. 6-(N-Ацетил)метиламино-11-фенокси-5,12-нафтаценхинон фотохромен в отличие от 6-метиламинопроизводного, фотоиндуцированная форма которого после длительного облучения спектрально едва наблюдается, а обратная фотореакция не идет. Такие разнородные по своему электронному влиянию заместители, как NO₂ и MeO также уменьшают устойчивость фотоиндуцированной формы, которую не удается выделить в аналитически чистом виде из-за ее деструкции при контакте с силикагелем.¹²⁷

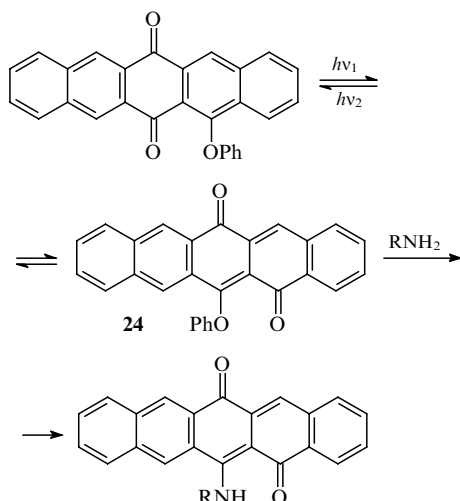
Наличие электронодонорных заместителей в мигрирующей группе 6-амино-11-арилокси-5,12-нафтаценхинонов способствует протеканию фотоперегруппировки в этих соединениях в отличие от 6-амино-5,12-нафтаценхинона. 6-Амино-11-арилокси-5,12-нафтаценхиноны, содержащие электроноакцепторные заместители в арильном ядре, изомеризуются под действием света менее эффективно, чем незамещенный 6-амино-11-фенокси-5,12-нафтаценхинон.¹³²



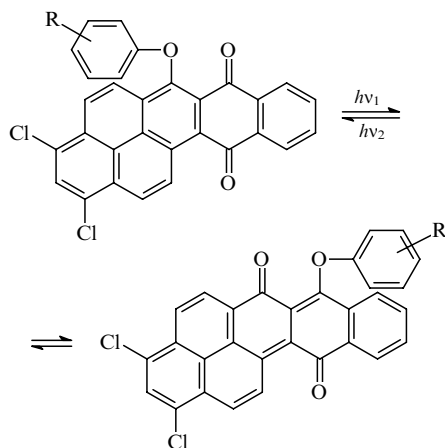
R = *p*-Me, *p*-Et, *p*-OMe, *p*-NHPh, *p*-OH, *p*-NO₂, *m*-Cl

Эти данные находятся в соответствии с экспериментальными фактами о влиянии природы заместителя на протекание фотонуклеофильного замещения и не противоречат предположению, рассматривающему фотоарилотропную перегруппировку *пер*-арилоксинафтаценхинонов как внутримолекулярное фотонуклеофильное замещение.¹⁴⁹

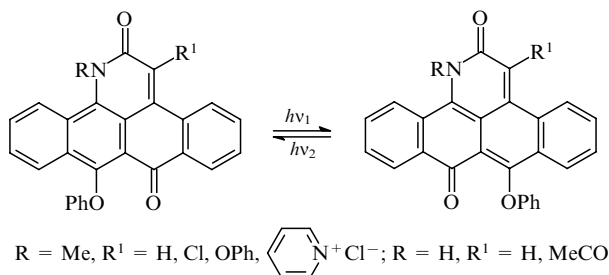
Производное 5,12-нафтаценхинона с линейно аннелированным бензольным кольцом — 5-фенокси-6,13-пентаценхинон — под действием УФ-излучения обратимо изомеризуется в 6-фенокси-5,13-пентаценхинон (**24**). Фотоиндуцированная форма выделена в индивидуальном виде, благодаря незначительной скорости темновой изомеризации *ана*-хинона в *n*-хинон. Высокая реакционная способность фотоиндуцированной формы позволила получить первые, ранее недоступные аминопроизводные 5,13-пентаценхинона.¹⁵⁴



Арилоксипроизводные более сложного полициклического хинона — 6,8-дихлор-2,3-фталопириена, имеющего структурное подобие с 5,12-нафтаценхиноном, обладают способностью к арилтропии.^{155, 156}



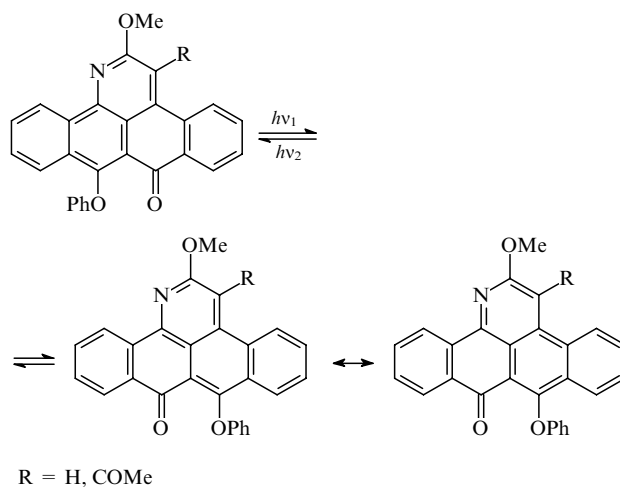
peri-Феноксизамещенные N-метилнафтаценопиридоны фотохромы, как и их антроновые аналоги — N-метилантрапиридоны.¹⁰³



Нафтаценопиридоны, не содержащие метильной группы у атома азота гетероциклического фрагмента молекулы, претерпевают в хлороформе фотохромные превращения, аналогичные феноксипроизводным антрапиридонов,¹⁵⁷ но наряду с фотохромными превращениями наблюдается также разрушение фотоиндуцированной формы под действием света.¹⁰¹

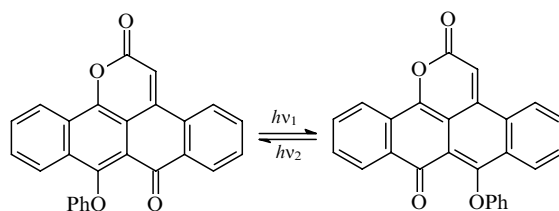
Спиртовые растворы NH-нафтаценопиридонов, в отличие от N-метилнафтаценопиридонов,¹⁰³ не фотохромны, что, возможно, связано с протеканием в спирте фотоиндуцированного прототропного превращения NH-нафтаценопиридона в лактимную форму, быстро изомеризующуюся в исходный пиридон.¹⁰¹

Способность к фотофенилотропной перегруппировке обнаружена и у толуольных растворов нафтаценопиридонов.¹⁰¹



Фотоиндуцированная форма нафтаценопиридонов существует в растворах, вероятно, в *n*-хинониминной форме, так как полоса поглощения фотоиндуцированной формы нафтаценопиридонов гипсохромно смещена относительно полосы фотоиндуцированной формы нафтаценопиридонов.¹⁰¹

9-Феноксинафтаценопирон претерпевает под действием света обратимую арилтропную перегруппировку (рис. 5).¹⁰⁹



Арилтропная перегруппировка в ряду *peri*-феноксипроизводных нафтаценхинона протекает не только под действием света, но и в темноте. Обработка *peri*-феноксинафтаценхинонов серной кислотой или хлористым алюминием приводит к соответствующим *ана*-нафтаценхинонам.¹³⁶

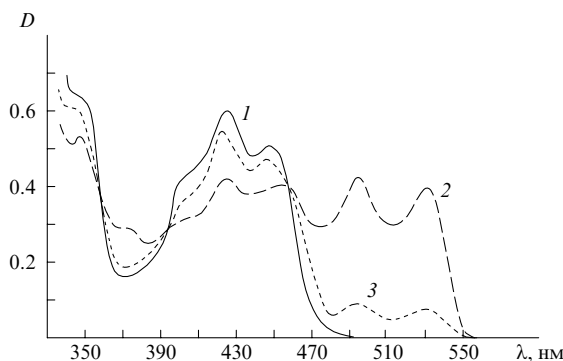
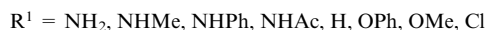
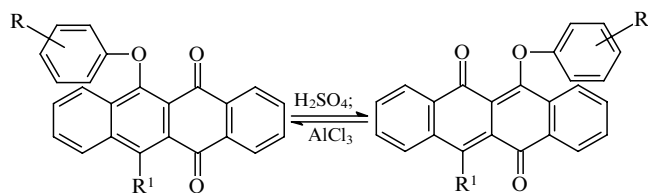


Рис. 5. Электронные спектры поглощения 9-феноксинафтаценопирона в толуоле ($c = 6.97 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

1 — исходный раствор, приготовленный в темноте; 2 — раствор 1, облученный в течение 3 мин через светофильтр СС-8; 3 — раствор 2, облученный в течение 5 мин через светофильтр ЖС-16. Источник облучения — ртутная лампа ДРК-120



При изомеризации нафтаценхинонов, содержащих в положении 6 аминогруппу или замещенную аминогруппу, в равновесной смеси преобладает *ана*-изомер; в случае остальных производных — *п*-изомер.¹³⁶

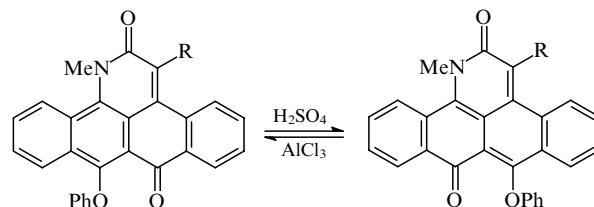
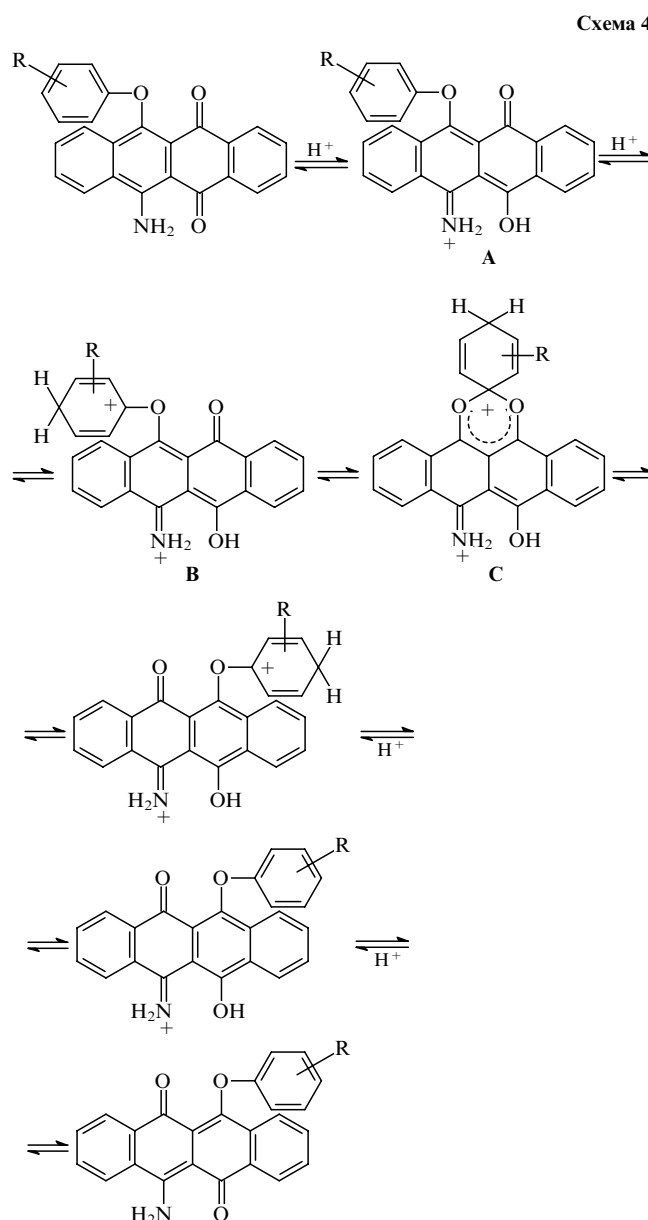
6-Амино-11-арилокси-5,12-нафтаценхиноны, содержащие в мигрирующей группе электроакцепторные заместители, изомеризуются в серной кислоте с более высоким выходом, чем производные с электронодонорными заместителями.¹³²

Перегруппировка *п*-хинон $\rightleftharpoons$ *ана*-хинон в серной кислоте протекает внутримолекулярно, о чем свидетельствуют результаты кросс-эксперимента: обработка при комнатной температуре серной кислотой смеси 6-амино-11-(4'-этилфенокси)-5,12-нафтаценхинона и 6-фениламино-11-фенокси-

5,12-нафтаценхинона приводит к соответствующим *ана*-изомерам без примеси продуктов межмолекулярной реакции. Изомеризацию *пери*-арилоксиафтаценхинонов под действием серной кислоты можно представить, по-видимому, как внутримолекулярное нуклеофильное замещение (схема 4). Протонирование по аминогруппе *пери*-феноксинафтаценхинона и появление в равновесной смеси катиона **A** с *ана*-хинониминной структурой является, по-видимому, необходимым условием перегруппировки. *пери*-Феноксипроизводные нафтаценхинонов, для которых такое протонирование невозможно, например 6-нитро-11-фенокси-5,12-нафтаценхинон, в этих условиях не изомеризуются. В концентрированной серной кислоте идет присоединение второго протона к монокатиону **A**, протекающее по феноксильной группе с образованием катиона **B**. Этот катион стабилизируется в виде спирокомплекса **C**. В зависимости от того, разрыв какой связи кислород–углерод в спирокомплексе **C** является доминирующим, могут образовываться как *ана*-изомер, так и исходный хинон.¹³²

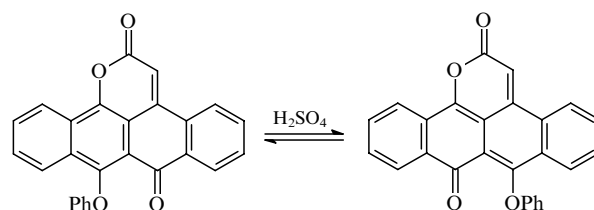
9-Феноксипроизводные N-метилнафтаценопиридоны претерпевают арилотропную перегруппировку под действием серной кислоты или хлористого алюминия. В равновесной смеси преобладает пара-изомер. Изомеризация сопровождается процессами деструкции.

Схема 4



Феноксипроизводные нафтаценопиридонов, не имеющие метильной группы у атома азота гетероциклического фрагмента молекулы, а также феноксипроизводные N-метилантрапиридонов, антра- и нафтаценопиридинов в этих условиях не изомеризуются. Кислотной изомеризацией получены в индивидуальном виде и идентифицированы 8-феноксипроизводные N-метилнафтаценопиридонов с *ана*-хиноидным распределением связей.¹⁵⁸

Кислотная арилотропная перегруппировка свойственна и 9-феноксинафтаценопиру.¹⁰⁹



VI. Заключение

Представленный обзор явился первой попыткой обобщить литературные данные по методам синтеза и свойствам нафтаценхинонов и их производных.

Особенно интересными представляются данные об обнаружении явления фотохромизма нового типа, заключающегося в обратимой фотоарилотропной перегруппировке 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона в 6-фенокси-5,11-нафтаценхинон. Несомненная ценность этих данных состоит в том, что открытое на примере 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона явление фотохромизма оказалось общим для целого ряда арилоксипроизводных полициклических хинонов (антрахинона, пентаценхинона, фталоилпирена), а также для гетероциклических производных на их основе.

Для этого класса фотохромов характерна высокая фото-стабильность и цикличность. Фотохромные материалы, получаемые при введении 6-фенокси-5,12-нафтаценхинона в полиметилметакрилат и другие полимеры, могут быть использованы для записи голограмм с помощью гелий-кадмиевого лазера ($\lambda = 441.6$ нм) и неразрушающего восстановления изображения с голограмм излучением гелий-неонового лазера ($\lambda = 632.8$ нм).

Фотохромизм данного типа можно использовать как фотохимический метод синтеза соединений с ана-хиноидной структурой, синтез которых традиционными методами крайне затруднен или невозможен.

Весьма интересны данные о способности 11-замещенных производных 6-фенокси-5,12-нафтаценхинонов к фенил-тропной перегруппировке под действием кислот Льюиса.

Следует отметить, что широко известные реакции полуженения гетероциклических производных на основе 9,10-антрахинона применимы и для синтеза аналогичных производных на основе 5,12-нафтаценхинона, что позволяет синтезировать целый ряд новых гетероциклических производных с интересными свойствами.

Таким образом, можно надеяться, что представленные в настоящем обзоре данные привлекут внимание исследователей и химия нафтаценхинонов получит новое развитие.

Литература

1. Заявка 74-81440 Япония; *Chem. Abstr.*, **83**, 115804w (1975)
2. Заявка 75-53684 Япония; *Chem. Abstr.*, **83**, 116809p (1975)
3. Заявка 75-53685 Япония; *Chem. Abstr.*, **83**, 133380j (1975)
4. Заявка 75-65539 Япония; *Chem. Abstr.*, **84**, 194459p (1976)
5. Заявка 75-121580 Япония; *Chem. Abstr.*, **84**, 61056d (1976)
6. Заявка 77-40684 Япония; *Chem. Abstr.*, **87**, 2030605u (1977)
7. Заявка 77-94326 Япония; *Chem. Abstr.*, **88**, 38935t (1978)
8. Заявка 49-14892 Япония; *РЖХим.*, 5Н187П (1979)
9. Заявка 54-17877 Япония; *РЖХим.*, 10Н279П (1980)
10. Пат. 138325 Германия; *Frdd.*, 241 (1905)
11. Р.С.Медне, В.Э. Кампар, О.Я. Нейланд. *Изв.АН ЛатвССР. Сер.хим.*, **4**, 465 (1972)
12. Р.С.Медне, А.Д. Ливдане, В.Э. Кампар, О.Я. Нейланд. *Изв.АН ЛатвССР. Сер.хим.*, **1**, 83 (1975)
13. О.Я.Нейланд, Р.С.Медне, А.Я.Окман, А.А.Данеберг, В.Э.Кампар. *Изв.АН ЛатвССР. Сер.хим.*, **1**, 69 (1975)
14. Р.С.Медне, И.А.Краушша, О.Я.Нейланд. *Изв.АН ЛатвССР. Сер.хим.*, **5**, 633 (1989)
15. А.с. 767106 (СССР); *РЖХим.*, 11Н122П (1981)
16. R.P.Shibaeva, V.F.Kaminskii. *Cryst. Strukt. Commun.*, **10**, 633 (1981)
17. Y.Matsunaga, K. Takayanagi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2796 (1980)
18. T.Inabe, T.Mitsunashi, Y.Maruyama. *Chem. Lett.*, **3**, 129 (1988)
19. W.A.Remers. *The Chemistry of Antitumor Antibiotics. V.1*. Wiley, New York, 1979. P.63
20. F.Arcamone. In: *Topics in Antibiotic Chemistry. V.2* (Ed. P.G. Sammes). Ellis Horwood, Chichester. 1978. P.99
21. H.Brokmann, I.Niemeyer. *Naturwissenschaften*, **48**, 570 (1961)
22. H.Brokmann, H.Brokmann. *Chem. Ber.*, **94**, 2681 (1961)
23. H.Brokmann, P.Boldt, J.Niemeyer. *Chem. Ber.*, **96**, 1356 (1963)
24. V.M.Bakshi, A.B.Kulkarni. *Indian J. Chem.*, **1**, 215 (1963)
25. K.Krohn. *Tetrahedron*, **46**, 291 (1990)
26. N.Gupta Dharmendra, Ph.Nodge, N.Khan. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 689 (1981)
27. Заявка 63-188674 Япония; *РЖХим.*, 3О100П (1990)
28. T.Antonsson, P.Vogel. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 89 (1990)
29. G.Sartori, G.Casnati, F.Bigi. *Gazz. Chim. Ital.*, **120**, 13 (1990)
30. M.H.Frank, S.Prasanna. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6378 (1981)
31. Заявка 63-188694 Япония; *РЖХим.*, 12О109П (1990)
32. H.Fujioka, H.Yamamoto, H.Kondo, A.Hirokazu, K.Vasuyuki. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1509 (1989)
33. Zheng Gihuang, Sui Leshu. *Guo Gizxiamen Univ. Nat. Sci.*, **28**, 401 (1989); *РЖХим.*, 11Ж193 (1990)
34. А.с. 798139 СССР; *РЖХим.*, 16Н254П (1981)
35. E.A.Coulson. *J. Chem. Soc.*, 1406 (1934)
36. J.W.Cook. *J. Chem. Soc.*, 1412 (1934)
37. L.F.Fiser, E.B.Hershberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 49 (1940)
38. Ch.Marschalk, C.Stumm. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **15**, 418 (1948)
39. Ch.Marschalk. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **19**, 155 (1952)
40. P.G.Copeland, R.E.Deen, L.Mc.Neil. *J. Chem. Soc.*, 3858 (1961)
41. J.M.Roitt, W.A.Waters. *J. Chem. Soc.*, 3060 (1949)
42. Н.П.Беднягина, Г.А.Панфилов, И.Я.Постовский. *Журн. общ. химии*, **28**, 365 (1958)
43. S.Gabriel, E.Leupold. *Chem. Ber.*, **31**, 1272 (1898)
44. Ch.Dufraisse, A.Etienne, B.Rütimeyer. *C. R. Acad. Sci.*, **236**, 641 (1953)
45. Ch.Dufraisse, A.Etienne, B.Rütimeyer. *C. R. Acad. Sci.*, **237**, 1601 (1953)
46. H.Oka. *J. Tar. Ind. Assos.*, **3**, 267 (1951); *Chem. Abstr.*, **47**, 3839c (1953)
47. V.Kratochvil. *Chem. Prum.*, **23**, 506 (1973)
48. А.с. 505623 СССР; *РЖХим.*, 4Н207П (1977)
49. H.Waldmann, H.Mathiowitz. *Chem. Ber.*, **64**, 1713 (1931)
50. C.Weizmann, E.Bergmann, F.Bergmann. *J. Chem. Soc.*, 1367 (1935)
51. C.Deichler, Ch.Weizmann. *Chem. Ber.*, **36**, 547 (1903)
52. Ch.Weizmann, L.Haskelberg, T. Berlin. *J. Chem. Soc.*, 398 (1939)
53. H.Brokmann, W.Müller. *Chem. Ber.*, **92**, 1164 (1959)
54. J.Finkelsteine, J.A.Romano. *J. Med. Chem.*, **13**, 568 (1970)
55. D.Harrop, R.V.Norris, C.Weismann. *J. Chem. Soc.*, 279 (1909)
56. W.H.Bentley, A.Fridl, F.Tomas. *J. Chem. Soc.*, 411 (1907)
57. H.Waldmann, G.Polak. *J. Prakt. Chem.*, **150**, 113 (1938)
58. S.Gabriel, E.Leupold. *Chem. Ber.*, **31**, 1127 (1898)
59. G.Wanag. *Chem. Ber.*, **10**, 274 (1936)
60. Р.С.Медне, Л.К.Страдынь, О.Я.Нейланд. *Изв.АН ЛатвССР. Сер.хим.*, **6**, 698 (1979)
61. Пат. 664963 Швейцария; *РЖХим.*, 1Н199П (1989)
62. K.Zahn, P.Ochwat. *Annalen*, **462**, 72 (1928)
63. H.Brokmann, E.Winner. *Chem. Ber.*, **96**, 2399 (1963)
64. Заявка 54-38620 Япония; *РЖХим.*, 23Н213П (1980)
65. Заявка 52-94326 Япония; *РЖХим.*, 15Н209П (1978)
66. K.Zahr. *Chem. Ber.*, **64**, 2063 (1934)
67. Пат. 470334 Швейцария; *Chem. Abs.*, 125999c (1969)
68. Пат. 514530 Швейцария; *Chem. Abs.*, 85601p (1972)
69. R.Winkler. *Chimia*, **20**, 122 (1966)
70. R.Winkler. *Helv. Chim. Acta*, **50**, 2497 (1967)
71. K.Yamamoto, E.M.Acton, D.Henry. *J. Med. Chem.*, **15**, 872 (1972)
72. A.Di Marco, C.Sjrancio, A.M.Casazza. *Cancer Chomother Rep.*, **53**, 269 (1973)
73. W.W.Lee, A.B.Martinez, M.T.Smith, D.W.Henry. *J. Org. Chem.*, **41**, 2296 (1976)
74. H.Muxfeldt, V.Koppe. *Chem. Ber.*, **91**, 838 (1958)
75. М.В.Горелик, С.П.Титова, В.А.Трдатян. *Журн. орг. химии*, **15**, 157 (1979)
76. A.M.Birch, A.J.M.Mercer, A.M.Chippendale, C.W.Greenhalgh. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 745 (1977)
77. R.Gompper, M.Sramek. *Synthesis (BRD)*, 649 (1981)
78. M.P.Cava, A.A.Deana, K.Muth. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6458 (1959)
79. T.Kametani, T.Takanashi, M.Kajiwaru. *Chem. Pharm. Bull.*, **22**, 2159 (1974)
80. J.N.Bridson, Sh.M.Bennet, G.Butler. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 413 (1980)
81. W.C.Christopfel, L.L.Miller. *Tetrahedron*, **43**, 3681 (1987)
82. J.A.Dodge, A.R.Chamberlin. *Tetrahedron Lett.*, **12**, 1359 (1988)
83. J.A.Dodge, A.R.Chamberlin. *J. Org. Chem.*, **55**, 4190 (1990)
84. Y.Lepage, A.Verine. *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **274** 1534 (1972)
85. A.Verine, Y.Lepage. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **3**, 1154 (1973)
86. W.Lange. *Z. Naturforsch., B*, **31**, 398 (1976)
87. M.Peyrot, Y.Lepage. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **9-10**, 2856 (1973)
88. Пат. 2011920 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **76**, 14189v (1972)
89. E.Müller, E.Langer. *Tetrahedron Lett.*, **12**, 989 (1970)
90. E.Müller, H.Muhm, E.Langer. *Chem.-Ztg.*, **95**, 525 (1971)
91. E.Müller, G.Odenigbo. *Annalen*, 1435 (1975)
92. E.Müller, A.Scheller, R.Winter. *Chem.-Ztg.*, **99**, 155 (1975)
93. H.A.Staab, B.Draeger. *Chem. Ber.*, **105**, 2320 (1972)
94. W.Trueb, E.H.Eugster. *Helv. Chim. Acta*, **55**, 969 (1972)
95. M.Yamaguchi, K.Hasebe, H.Higasi. *J. Org. Chem.*, **55**, 1611 (1990)

96. D.H.R.Barton, J.H.Bateson, S.C.Datta. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 503 (1976)
97. Ch.Dufraisse, J.Houpillart. *C. R. Acad. Sci.*, **206**, 756 (1938)
98. J.Deschamps, A.Cohen, J.Abbound. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 2694 (1965)
99. A.Cohen, J.Deschamps. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 4409 (1968)
100. Ch.Marschalk. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1–2**, 952 (1952)
101. Ю.Е.Герасименко, Н.Т.Соколюк, Л.П.Писулина. *Журн. орг. химии*, **20**, 1078 (1984)
102. Пат. 286502 Швейцария; *Zbl.*, **126**, 2081 (1955)
103. Ю.Е.Герасименко, Н.Т.Потелешенко. *Журн. орг. химии*, **18**, 1039 (1982)
104. Пат. 192201 Германия; *Frdl.*, **9**, 732 (1908)
105. В.П.Шапкин, С.И.Попов. *Журн. орг. химии*, **16**, 230 (1980)
106. H.Waldmann, K.G.Hindenburg. *J. Prakt. Chem.*, **156**, 157 (1940)
107. Ch.Dufraisse, A.Etienne, B.Rutimeyer. *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **243**, 878 (1956)
108. Ю.Е. Герасименко, Н.Т.Потелешенко, В.В.Романов. *Журн. орг. химии*, **16**, 1933 (1980)
109. Ю.Е.Герасименко, Н.Т.Соколюк, Л.П.Писулина. *Журн. орг. химии*, **21**, 453 (1985)
110. E.Aufderhaar, I.E.Baldwin, D.H.R.Barton. *J. Chem. Soc. C*, 2175 (1971)
111. J.A.Barry, P.G.Sammes, T.W.Wallace. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1*, 409 (1974)
112. D.H.R. Barton, D.L.J. Clive, P.D. Magnus. *J. Chem. Soc. C*, 1971. P.2193
113. L.F.Fiser. *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 2329 (1931)
114. Э.Клар. *Полициклические углеводороды. Т.1.* Химия, Москва, 1971
115. А.с. 406821 СССР; *Бюл. изобрет.*, **46**, 66 (1973)
116. Р.С.Медне, А.Д.Ливдане, О.Я.Нейланд. *Журн. орг. химии*, **13**, 624 (1977)
117. J.L.Brisset. *J. Elektroanal. Chem.*, **60**, 217 (1975)
118. M.Nepřaš, V.Kratochvil, M.Titz. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 1003 (1973)
119. M.Nepřaš, M.Titz, D.Šnobl. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 2397 (1973)
120. C.Y.Li, F.M.Whitehurst. *Electrochim. Acta*, **27**, 601 (1982)
121. T.Nagaoka, S.Okarak, T. Fujinaga. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1967 (1982)
122. M.Roerner, B.Rickborn. *J. Org. Chem.*, **56**, 1373 (1991)
123. Ch.Dufraisse, L.Vellus. *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **201**, 1394 (1945)
124. И.Я.Постовский, Л.Н.Голдырев. *Журн. общ. химии*, **11**, 429 (1941)
125. И.Я.Постовский, Р.Г.Бейлес. *Журн. общ. химии*, **20**, 522 (1950)
126. А.с. 535273 СССР; *РЖХим.*, 14Н204П (1978)
127. Ю.Е.Герасименко, Н.Т.Потелешенко, В.В. Романов. *Журн. орг. химии*, **16**, 1938 (1980)
128. H.Waldmann, E. Ulsperger. *Chem. Ber.*, **83**, 178 (1950)
129. Н.Т.Потелешенко. Дис. ... канд. хим. наук. НИОПиК, Москва, 1971
130. M.Matsuoka, K.Yoshida, M.Kishimoto. *Bull. Univ. Osaka Prefect.*, **28**, 33 (1979)
131. В.В.Романов. Дис. ... канд. хим. наук. НИОПиК, Москва, 1981
132. Ю.Е.Герасименко, Н.Т.Соколюк, Л.П.Писулина. *Журн. орг. химии*, **26**, 1100 (1990)
133. Ch.R.Harrison, P.Hodge, Khan. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1592 (1980)
134. S.Miki, H.Kagawa, K.Matsuo. *Chem. Runct. Dyes* (1St. Int. Symp., Osaka, June 5th–9th. 1989) Tokyo, 1989. P.299
135. Ю.Е.Герасименко, Н.Т.Потелешенко. *Журн. орг. химии*, **7**, 2413 (1971)
136. Ю.Е.Герасименко, Н.Т.Потелешенко, В.В.Романов. *Журн. орг. химии*, **16**, 2014 (1980)
137. Г.Н.Родионова, Н.И.Карпова, В.В.Романов, Н.Т.Соколюк, Ю.Е.Герасименко. *Журн. физ. химии*, **58**, 2323 (1984)
138. Р.Н.Нурмухаметов, Г.Н.Родионова, В.В.Романов, Н.Т.Потелешенко, Ю.Е. Герасименко. *Журн. прикл. спектроскопии*, **30**, 856 (1979)
139. L.Navangu, V.Himanskoo. *Indian J. Chem.*, **6**, 85 (1968)
140. H.Hopff, H.R.Schweier. *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1044 (1962)
141. A.Novak, M.Titz, M.Nepřaš. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **39**, 1532 (1974)
142. И.Л.Белайц, Н.И.Кунавин, Р.Н.Нурмухаметов, А.Е.Подорольская. *Оптика и спектроскопия*, **38**, 908 (1975)
143. И.Л.Белайц, Н.Т.Соколюк, А.А.Паршуткин, Л.П.Самсонова, Ю.Е.Герасименко. *Журн. физ. химии*, **50**, 640 (1986)
144. M.Nepřaš, A.Novak. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **42**, 2343 (1977)
145. Р.Н.Нурмухаметов. *Поглощение и люминесценция ароматических соединений.* Химия, Москва, 1971
146. А.Д.Васильева, Н.Т.Потелешенко, Ю.Е.Герасименко. *Журн. орг. химии*, **19**, 1529 (1983)
147. Z.Horii, Y.Osaki, S.Yamamura. *Chem. Pharm. Bull.*, **22**, 93 (1974)
148. Ю.Е. Герасименко, Н.Т. Потелешенко. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева*, **16**, 105 (1971)
149. *Органические фотохромы* (Под ред. А.В. Ельцова). Химия, Ленинград, 1982
150. В.Н.Костылев, Б.Е.Зайцев, В.А.Барачевский, Н.Т.Потелешенко, Ю.Е.Герасименко. *Оптика и спектроскопия*, **30**, 86 (1971)
151. H.Stobbe, P.Naoum. *Chem. Ber.*, **37**, 2240 (1904)
152. Ю.П.Строкач, В.А.Барачевский, Н.Т.Соколюк. *Хим. физика*, **6**, 320 (1987)
153. Ю.Е.Герасименко, А.А.Паршуткин, Н.Т.Потелешенко, В.П.Потелешенко, В.В. Романов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **30**, 954 (1979)
154. Ю.Е.Герасименко, Н.Т.Потелешенко. *Журн. орг. химии*, **15**, 393 (1979)
155. Ю.Е.Герасименко, Н.Т.Потелешенко. *Журн. орг. химии*, **4**, 1473 (1968)
156. Ю.Е.Герасименко, Н.Т.Потелешенко. *Журн. орг. химии*, **9**, 2392 (1973)
157. Ю.Е.Герасименко, Н.Т.Соколюк, Л.П.Писулина. *Журн. орг. химии*, **19**, 1312 (1983)
158. Ю.Е.Герасименко, Н.Т.Соколюк, Л.П.Писулина. *Журн. орг. химии*, **21**, 2236 (1985)

NAPHTHACENEQUINONES: SYNTHESIS AND PROPERTIES

N.T.Sokolyuk, V.V.Romanov, L.P.Pisulina

*Research Institute of Fine Organic Synthesis of the Joint-Stock Company «Industrial Association TOS»
5, Likhachevsky Proezd, 141700 Dolgoprudny, Moscow Region, Russian Federation
Production Association «ANILIN»
14, Prosp. Kulakova, 355044 Stavropol, Russian Federation
Institute of Chemistry Nonaqueous Solution of the Russian Academy of Sciences
1, Ul. Akademicheskaja, 153045 Ivanovo, Russian Federation, Fax: +7(093–2)37–8509*

The literature data on synthesis methods and properties of naphthacenequinones and similar compounds have been generalised. The tautomeric and photochromic transformations of naphthacenequinone derivatives are considered.

Bibliography — 158 references.

Received 28th December 1992