

УДК 547.567.5

**ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ 2,3-ДИМЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕНА
К ПРОИЗВОДНЫМ 1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНА****С.А. Коновалова*, А.П. Авдеенко*, Е.Н. Лысенко†**

N-Арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноимины присоединяют 2,3-диметил-1,3-бутадиен по свободной связи $C^5=C^6$ хиноидного ядра с образованием N-(6,7-диметил-4-оксо-4а,5,8,8а-тетрагидронафтаден-1(4Н)-илиден)-4-метилбензолсульфонамидов, которые в кислой среде переходят в таутомерные N-(4-гидрокси-6,7-диметил-5,8-дигидронафтаден-1-ил)арилсульфонамиды. N-Фенокси(бензилиден)ацетил-2,3-диметил-1,4-бензохинонмоноимины присоединяют 2,3-диметил-1,3-бутадиен по алкилзамещенной связи $C^2=C^3$ хиноидного ядра с образованием N-(4а,6,7,8а-тетраметил-4-оксо-4,4а-дигидронафтаден-1(8аН)-илиден)ациламидов.

Ключевые слова: 1,4-бензохинонмоноимин, реакция Дильса-Альдера, циклоприсоединение, 2,3-диметил-1,3-бутадиен.

Введение

Производные нафтохинона показывают широкий спектр биологической активности – используются в качестве противоопухолевых [1], ранозаживляющих [2], противовоспалительных, антимикробных и противопаразитарных препаратов [3]. Одним из удобных способов их синтеза является реакция Дильса-Альдера [4–6].

1,4-Бензохинон как эффективный диенофил в реакции Дильса-Альдера исследован достаточно хорошо, причем, первые публикации относятся ко второй половине 19 столетия [7–9]. В случае 1,4-бензохинонмоноимина и его производных Адамсом [10], Муре и сотрудниками [11–13] исследовано всего несколько представителей данного класса, что не дает возможности вывести закономерности влияния природы заместителей у атома азота хиноидного ядра на ход данной реакции. Следует также отметить, что в литературе [10–13] отсутствует информация о данных спектров ЯМР 1H полученных продуктов, возможной регио- и стереоселективности реакции.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе изучено взаимодействие N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов **Ia**, **IIa–c**, N-бензилиденацетил-1,4-бензохинонмоноимина **III** и N-феноксиацетил-1,4-бензохинонмоноимина **IV** с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном **V**.

В результате реакции незамещенных в хиноидном ядре бензохинонмоноиминов **I**, **IIa** с бутадиеном **V** при комнатной температуре получены N-(4-гидрокси-6,7-диметил-5,8-дигидронафтаден-1-ил)арилсульфонамиды **VI**, **VII** (схема 1), а при пониженной (5–10 °С) – выделено соединение **VIIIa**. В случае алкилзамещенных в хиноидном ядре бензохинонмоноиминов **IIb**, **c** выделены N-(6,7-диметил-4-оксо-4а,5,8,8а-тетрагидронафтаден-1(4Н)-илиден)-4-метилбензолсульфонамиды **VIIIb**, **c** (схема 1). Ранее соединение **VI** было получено Адамсом, но в литературе отсутствуют данные его спектра ЯМР 1H , строение продуктов устанавливалось на основании ИК-спектров [10,14].

При взаимодействии бензохинонмоноиминов **III**, **IV** с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном **V** выделены N-(4а,6,7,8а-тетраметил-4-оксо-4,4а-дигидронафтаден-1(8аН)-илиден)ациламиды **IX**, **X** (схема 2).

Состав и строение синтезированных соединений доказано на основании данных элементного анализа и спектров ЯМР 1H (табл. 1). В спектрах ЯМР 1H соединений **VI**, **VII** присутствуют синглеты протонов двух CH_2 -групп в области δ 2.89–2.97 и 3.00–3.11 м.д., а также дублеты протонов H^2 и H^3 в области δ 6.53–6.54 и 6.83–6.85 м.д., соответственно.

* Донбасская государственная машиностроительная академия (г. Краматорск, Донецкая обл.)

† Донецкий национальный медицинский университет (г. Лиман, Донецкая обл.)

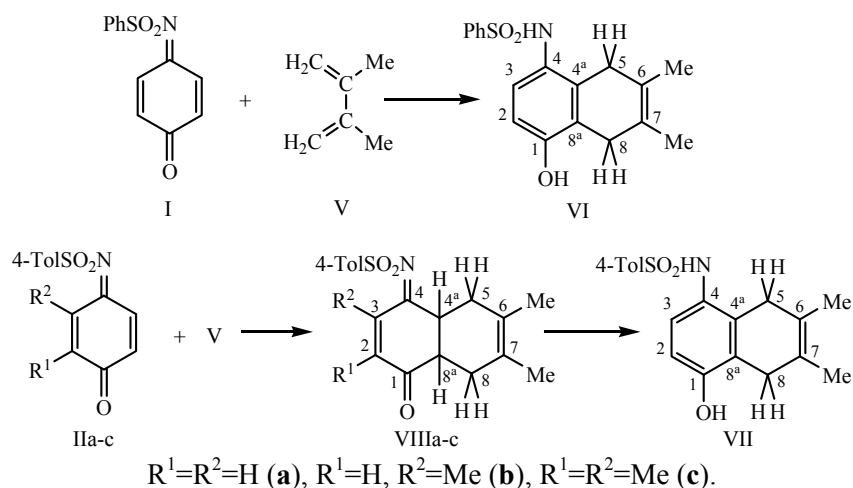


Схема 1. Взаимодействие хинониминов Ia, IIa-c с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном

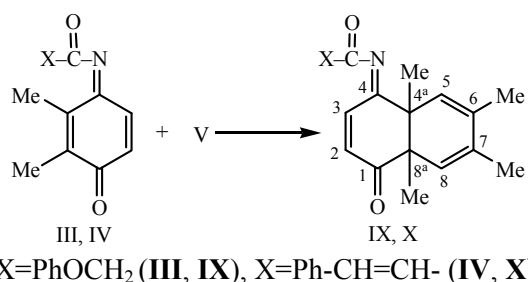
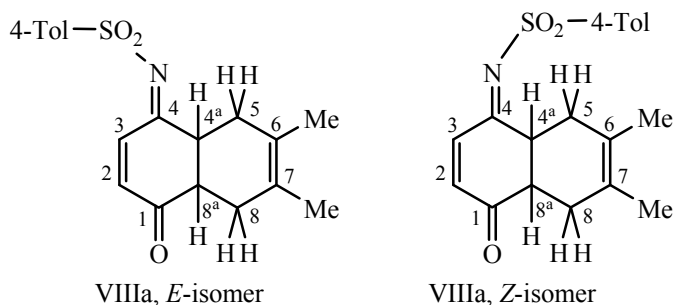


Схема 2. Взаимодействие хинониминов III, IV с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном

В спектрах ЯМР 1H соединений VIIIa-c зафиксированы дублеты протонов двух CH_2 -групп в области δ 2.12 и 2.70–2.72 м.д., уширенный синглет протона H^{4a} в области δ 3.11–3.15 м.д., а также мультиплет протона H^{8a} в области δ 3.23–4.41 м.д. Следует отметить, что в спектре ЯМР 1H соединения VIIIa присутствует двойной набор сигналов, что свидетельствует о наличии в растворе данного соединения *Z*- и *E*-изомеров с соотношением 0.67:0.33. Это обусловлено различным пространственным положением заместителя у атома азота за счет отсутствия стерических затруднений в положении 3 для реализации *E*-изомера. В соединениях VIIIb-c в положении 3 находится метильная группа – в результате в спектрах ЯМР 1H данных соединений присутствует только *Z*-изомер. Для *E*-изомера соединения VIIIa характерно значительное смещение химического сдвига протона H^3 в более слабое поле – 8.04 м.д. по сравнению с *Z*-изомером – 6.75 м.д. Это обусловлено экранированием положения 3 *E*-изомера объемным заместителем 4-TolSO₂.



Ранее подобные изомеры были обнаружены при взаимодействии *N*-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с 1-метокси-1,3-бутадиеном [13].

В спектрах ЯМР 1H соединений IX, X присутствуют синглеты групп Me^{4a} в области δ 2.01–2.02 м.д. и Me^{8a} в области δ 2.14–2.25 м.д., синглеты протонов H^5 и H^8 в области δ 7.14–8.23 и 5.50–5.65 м.д., соответственно, а также два дублета протонов хиноидного ядра H^2 и H^3 в области δ 6.78–6.89 и 7.35–7.73 м.д., соответственно.

Таблица 1. Спектры ЯМР ^1H соединений (VI–X)

Номер соединения, растворитель	Химический сдвиг, δ , м.д.	
	протонов нафталенового цикла	протонов заместителя у атома азота
VI (CDCl_3)	1.61 с (3H, Me^6), 1.71 с (3H, Me^7), 2.89 с (2H, CH_2^5), 3.11 с (2H, CH_2^8), 6.05 уш.с (1H, NH), 6.54 д (1H, H^2 , J 8.7 Гц), 6.85 д (1H, H^3 , J 8.7 Гц)	7.42–7.49 м (3H, $\text{H}^{3',4',5'}$, Ph), 7.73 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ph, J 7.5 Гц)
VII (CDCl_3)	1.62 с (3H, Me^6), 1.72 с (3H, Me^7), 2.93 с (2H, CH_2^5), 3.11 с (2H, CH_2^8), 5.11 уш.с (1H, OH), 6.16 с (1H, NH), 6.53 д (1H, H^2 , J 8.4 Гц), 6.83 д (1H, H^3 , J 8.4 Гц)	2.40 с (3H, Me), 7.23 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, Ts, J 7.8 Гц), 7.61 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ts, J 7.8 Гц)
VII (DMSO- d_6)	1.58 с (3H, Me^6), 1.67 с (3H, Me^7), 2.97 с (2H, CH_2^5), 3.00 с (2H, CH_2^8), 6.47 с (2H, $\text{H}^{2,3}$), 9.09 с (1H, NH), 9.41 с (1H, OH)	2.36 с (3H, Me), 7.35 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, Ts, J 7.8 Гц), 7.54 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ts, J 7.8 Гц)
VIIIa (Z-изомер, CDCl_3)	1.58 с (3H, Me^6), 1.68 с (3H, Me^7), 2.12 д (2H, CH_2^5 , J 18.0 Гц), 2.70 д (2H, CH_2^8 , J 18.0 Гц), 3.15 уш.с (1H, H^{4a}), 4.39 м (1H, H^{8a}), 6.56 д (1H, H^2 , J 9.9 Гц), 6.75 д (1H, H^3 , J 9.9 Гц)	2.46 с (3H, CH_3 , Ts), 7.35 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, Ts, J 7.8 Гц), 7.87 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ts, J 7.8 Гц)
VIIIa (E-изомер, CDCl_3)	1.53 с (3H, Me^6), 1.61 с (3H, Me^7), 2.12 д (2H, CH_2^5 , J 18.0 Гц), 2.70 д (2H, CH_2^8 , J 18.0 Гц), 3.15 уш.с (1H, H^{4a}), 3.23 м (1H, H^{8a}), 6.56 д (1H, H^2 , J 10.2 Гц), 8.04 д (1H, H^3 , J 10.2 Гц)	2.46 с (3H, CH_3 , Ts), 7.35 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, Ts, J 7.8 Гц), 7.87 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ts, J 7.8 Гц)
VIIIb (CDCl_3)	1.57 с (3H, Me^6), 1.67 с (3H, Me^7), 1.97 с (3H, Me^3), 2.12 д (2H, CH_2^5 , J 17.7 Гц), 2.70 д (2H, CH_2^8 , J 17.7 Гц), 3.12 уш.с (1H, H^{4a}), 4.41 м (1H, H^{8a}), 6.48 с (1H, H^2)	2.46 с (3H, CH_3 , Ts), 7.36 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, Ts, J 7.8 Гц), 7.89 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ts, J 7.8 Гц)
VIIIc (CDCl_3)	1.56 с (3H, Me^6), 1.68 с (3H, Me^7), 1.96 с (3H, Me^2), 2.01 с (3H, Me^3), 2.12 д (2H, CH_2^5 , J 18,9 Гц), 2.72 д (2H, CH_2^8 , J 18,9 Гц), 3.11 уш.с (1H, H^{4a}), 4.39 м (1H, H^{8a})	2.46 с (3H, CH_3 , Ts), 7.35 д (2H, $\text{H}^{3',5'}$, Ts, J 7.2 Гц), 7.89 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ts, J 7.2 Гц)
IX (CDCl_3)	2.01 с (3H, Me^{4a}), 2.07 с (3H, Me^6), 2.09 с (3H, Me^7), 2.14 с (3H, Me^{8a}), 5.50 с (1H, H^8), 6.89 д (1H, H^2 , J 8.7 Гц), 8.23 уш.с (1H, H^3), 7.73 д (1H, H^3 , J 8.7 Гц)	7.01 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ph, J 7.5 Гц), 7.08 т (1H, $\text{H}^{4'}$, Ph), 7.37 т (1H, $\text{H}^{3',5'}$, Ph), 4.69 с (2H, PhOCH_2)
X (CDCl_3)	2.02 с (3H, Me^{4a}), 2.12 с (3H, Me^6), 2.15 с (3H, Me^7), 2.25 с (3H, Me^{8a}), 5.65 с (1H, H^8), 6.78 д (1H, H^2 , J 9.0 Гц), 7.35 д (1H, H^3 , J 9.0 Гц), 7.14 уш.с (1H, H^3)	6.49 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, J 15.9 Гц), 7.45 т (3H, $\text{H}^{3',4',5'}$, Ph), 7.56 д (2H, $\text{H}^{2',6'}$, Ph, J 7.5 Гц), 7.74 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, J 15.9 Гц)

Согласно литературным данным реакция Дильса–Альдера представляет собой [4+2]-циклоприсоединение между ненасыщенным соединением – диенофилом (в частности, производным хинона) и 1,3-диеном [15], при этом диен принимает плоскую *s-цис*-конформацию, в которой обе двойные связи находятся по одну сторону от одинарной C–C-связи [16,17].

Анализ проведённых ранее исследований показал, что при взаимодействии 1,3-бутадиена [10,14] и 1-метокси-1,3-бутадиена [13] с N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминами реакция включает две стадии – присоединение диена и перегруппировку с образованием производных 4-аминонафтален-2-ола, а при действии 2,3-диметил-1,3-бутадиена получены только аддукты диена и соответствующего хинонимина [10].

По результатам выполненного эксперимента и литературным данным можно сделать вывод, что на первой стадии взаимодействия хинонмоноиминов **I–IV** с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном образуется аддукт **VIII** (схема 3), дальнейшее превращение которого возможно по двум направлениям: 1) ароматизация цикла $C^1-C^2-C^3-C^4-C^{4a}-C^{8a}$ за счет прототропной перегруппировки и 2) дегидрогенизация цикла $C^{4a}-C^5-C^6-C^7-C^8-C^{8a}$ (схема 3).

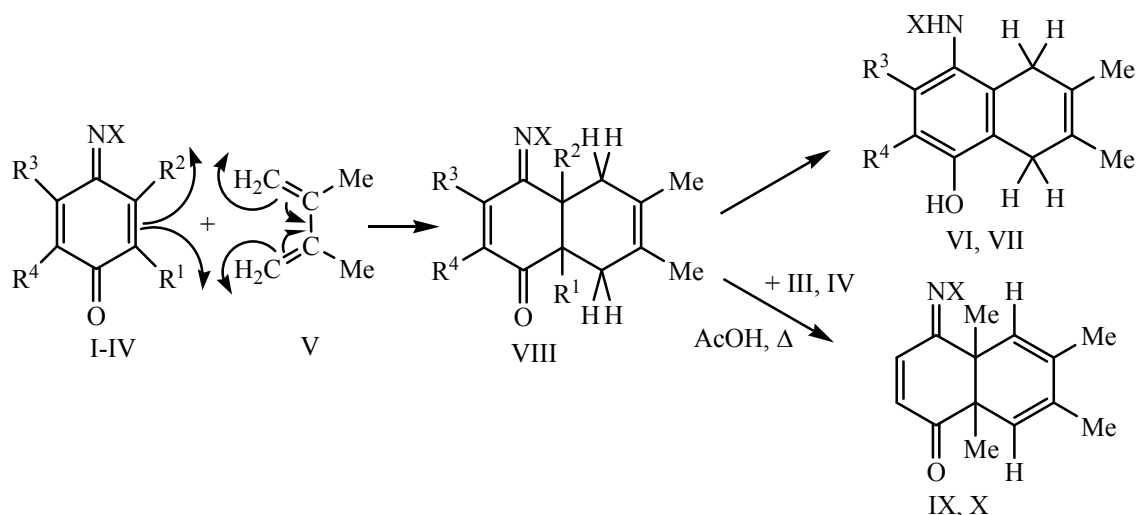
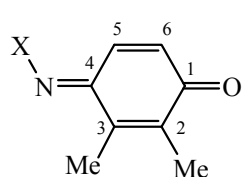


Схема 3. Схема [4+2]-циклоприсоединения диена к 1,4-хинонмоноиминам **I–IV**

Следует отметить, что аддукты **VIII** выделены только в случае N-сульфонилпроизводных **I**, **II**, причем их стабилизации способствует наличие алкильных заместителей в хиноидном ядре исходного хинонимина. Ароматизация цикла $C^1-C^2-C^3-C^4-C^{4a}-C^{8a}$ за счет прототропной перегруппировки также выявлена только для N-сульфонилпроизводных **VIII**.

В случае ацилпроизводных **III**, **IV** на первой стадии реакции присоединение молекулы бутадиена проходит по алкилзамещенной связи $C^2=C^3$ хиноидного ядра, поэтому внутримолекулярная миграция атомов водорода становится невозможной в связи с тем, что в положениях 4^a , 8^a содержатся метильные группы. Но для данных хинонмоноиминов становится возможной частичная дегидрогенизация цикла $C^{4a}-C^5-C^6-C^7-C^8-C^{8a}$. Согласно литературным данным [18] N-ацилпроизводные 1,4-бензохинонмоноимина имеют высокие значения окислительно-восстановительного потенциала, что значительно повышает их способность к восстановлению. В результате в ходе реакции с бутадиеном исходные хинонмоноимины **III**, **IV** выступают в качестве окислителя, а продукты их реакции с бутадиеном **VIII** (схема 3) – в качестве восстановителя, что и приводит к возможности дегидрогенизации цикла $C^{4a}-C^5-C^6-C^7-C^8-C^{8a}$ за счет восстановления исходного хинонмоноимина. В пользу данного процесса свидетельствуют также небольшие выходы продуктов **IX**, **X** – менее 50 %, и присутствие среди продуктов реакции восстановленных форм хинонмоноиминов **III**, **IV** – соответствующих аминофенолов.

Как уже отмечалось, N-сульфонилпроизводные **I**, **II** присоединяют молекулу бутадиена по свободной связи $C^5=C^6$, а N-ацилпроизводные **III**, **IV** – по алкилзамещенной связи $C^2=C^3$.



$N=C^4-C^3=C^2-C^1=O$ и $N=C^4-C^5=C^6-C^1=O$.

Данный факт можно объяснить различным влиянием заместителя у атома азота и группы $C^1=O$ на двойные связи $C=C$ хиноидного ядра. Ранее установлено, что заместитель $ArSO_2N$ ($X=ArSO_2$) оказывает более сильное акцепторное влияние на двойные связи хиноидного ядра [19], чем заместитель $RC(=O)N$ ($X=RCO$) [20], что можно оценить по сумме донорно-акцепторных взаимодействий по системам двойных связей

В настоящей работе акцепторное влияние заместителя у атома азота $X-N=$ и группы $C=O$ на двойные связи $C=C$ хиноидного ядра оценивалось по сумме донорно-акцепторных взаимодействий

$$E_1 = E[\pi(N=C^4) \rightarrow \pi^*(C^2=C^3)] + E[\pi(C^2=C^3) \rightarrow \pi^*(O=C^1)] + \\ + E[\pi(N=C^4) \rightarrow \pi^*(C^5=C^6)] + E[\pi(C^5=C^6) \rightarrow \pi^*(O=C^1)]; \\ E_2 = E[\pi(O=C^1) \rightarrow \pi^*(C^2=C^3)] + E[\pi(C^2=C^3) \rightarrow \pi^*(N=C^4)] + \\ + E[\pi(O=C^1) \rightarrow \pi^*(C^5=C^6)] + E[\pi(C^5=C^6) \rightarrow \pi^*(N=C^4)]; \\ \Delta E = E_1 - E_2.$$

Сумма донорно-акцепторных взаимодействий E_1 позволяют оценить акцепторное действие группы $C^1=O$, а E_2 – заместителя $X-N=$ на двойные связи $C^2=C^3$ и $C^5=C^6$ хиноидного ядра (табл. 2). Разность ΔE позволяет оценить, насколько акцепторное действие группы $C^1=O$ на двойные связи хиноидного ядра больше, чем акцепторное действие заместителя у атома азота. Анализ представленных данных показывает, что акцепторные свойства заместителя у атома азота в соединениях **III** и **IV** снижаются по сравнению с хинониминном **IIc**. Это приводит к большему вкладу акцепторного действия группы $C^1=O$ хиноидного ядра на двойные связи $C^2=C^3$ и $C^5=C^6$ (см. табл. 2).

Таблица 2. Данные квантово-химических расчетов соединений **IIc**, **III**, **IV**

Номер хинонимина	Энергия донорно-акцепторных взаимодействий			Плотность локализации НСМО			
	E_1 , кДж/моль	E_2 , кДж/моль	ΔE , кДж/моль	C^2	C^3	C^5	C^6
IIc	225.35	217.36	7.99	0.1147	0.1324	0.1345	0.1262
III	230.54	207.19	23.35	0.1884	0.2557	0.1333	0.1433
IV	237.07	199.16	37.91	0.5620	0.2897	0.1651	0.1674

Таким образом, снижение акцепторных свойств заместителя у атома азота усиливает сдвиг электронной плотности в сторону группы $C^1=O$ хиноидного ядра в N-ацилпроизводных **III**, **IV** по сравнению с N-сульфонилпроизводным **IIc**. Это, в свою очередь, приводит к росту плотности локализации НСМО на атомах углерода C^2 и C^3 по сравнению с атомами C^5 и C^6 – связь $C^2=C^3$ становится более активной по отношению к диенам. В таблице 2 приведены значения плотности локализации НСМО на атомах C^2 , C^3 , C^5 и C^6 – соответствующие орбитальные коэффициенты НСМО в квадрате.

Ранее подобное присоединение диена по замещенной связи $C=C$ наблюдалось в случае антрацен- и тетрацен-тетраенов [21], ди- [22] и три- [23] замещенных хинонов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H измерены на приборе Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц относительно ТМС в $CDCl_3$ (**VIa-X**) и в $DMSO-d_6$ (**VII**). Анализ чистоты продуктов взаимодействия хинонмоноиминов с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном проводили методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Для соединений **VIa-X** в качестве растворителя использовали ацетон, элюент – спирт-хлороформ, 1:10, проявляли в УФ свете.

Элементный анализ выполнялся в лаборатории аналитической химии отдела физико-химических исследований ИОХ НАН Украины.

Молекулярная структура исследуемых соединений была рассчитана в рамках теории функционала плотности, с применением функционала B3LYP, с использованием пакета Firefly QC [24], который частично основан на исходном коде пакета GAMESS (US) [25]. Для расчетов использовался стандартный базисный набор 6-31+G(d).

Конъюгационные и гиперконъюгационные взаимодействия в молекулах исследовались в рамках теории натуральных связывающих орбиталей (NBO) [26] с применением программы NBO 5.0 [27]. Авторы выражают благодарность за помощь при проведении расчетов коллективу отдела ОРСИКХ ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАНУ и Украинско-американской лаборатории квантовой химии (Харьков, Украина-Джексон, США).

1,4-Бензохинонмоноимины I, II – синтезированы по методикам, приведенным в работе [28], **1,4-бензохинонмоноимины III, IV** – в работе [29].

Взаимодействие 1,4-бензохинонмоноиминов (I, II–IV) с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном. К раствору 2 ммоль хинонмоноимина в 5 мл хлороформа прибавляли 14 ммоль 2,3-диметил-1,3-бутадиена. Выдерживали реакционную массу в течение 7 дней в закрытом сосуде до полного обесцвечивания раствора при 25°C (в случае образования продукта **VIIIa** – при 5–10°C). Отфильтровывали примеси, к прозрачному раствору добавляли петролейный эфир до помутнения. Выпавший в течение суток осадок перекристаллизовывали из уксусной кислоты.

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных продуктов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа соединений (**VI–X**)

Номер соединения	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
VI	61	203–204	4.16, 4.38	9.59, 9.84	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃ S	4.25	9.73
VII	63	204–205	4.24, 4.31	9.43, 9.52	C ₁₉ H ₂₁ NO ₃ S	4.08	9.34
VIIIa	59	163–165	3.96, 4.19	9.26, 9.47	C ₂₀ H ₂₁ NO ₃ S	4.08	9.34
VIIIb	82	178–179	4.04, 4.15	9.07, 9.18	C ₂₀ H ₂₁ NO ₃ S	3.94	8.97
VIIIc	86	183–184	3.57, 3.62	8.42, 8.53	C ₂₁ H ₂₃ NO ₃ S	3.79	8.63
IX	45	194–195	3.98, 4.25	—	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃	4.01	—
X	42	230–231	4.13, 4.21	—	C ₂₃ H ₂₃ NO ₂	4.05	—

Выводы

Взаимодействие N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном проходит с образованием N-(6,7-диметил-4-оксо-4а,5,8,8а-тетрагидронафтаден-1(4Н)-илиден)-4-метилбензолсульфонамидов, которые в кислой среде переходят в таутомерные N-(4-гидрокси-6,7-диметил-5,8-дигидронафтаден-1-ил)арилсульфонамиды. Наличие метильных групп в хиноидном ядре исходных хинониминов способствует стабилизации N-(6,7-диметил-4-оксо-4а,5,8,8а-тетрагидронафтаден-1(4Н)-илиден)-4-метилбензолсульфонамидов.

При взаимодействии N-феноксиацетил- и N-бензилиденацетил-1,4-бензохинонмоноиминов с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном получены 2-фенокси-N-[4а,6,7,8а-тетраметил-4-оксо-4а,8а-дигидронафтаден-1(4Н)-илиден]ацетамид и 3-фенил-N-[4а,6,7,8а-тетраметил-4-оксо-4а,8а-дигидронафтаден-1(4Н)-илиден]проп-2-енамид, которые являются продуктами присоединения диена по алкилзамещенной связи C=C хиноидного ядра исходного хинонмоноимина. Для N-фенокси(бензилиден)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов характерно снижение акцепторных свойств заместителя у атома азота по сравнению с N-арилсульфонилпроизводными, что приводит к сильному сдвигу электронной плотности в сторону группы C=O хиноидного ядра, росту плотности локализации НСМО на атомах углерода C² и C³ и повышению активности связи C²=C³ по отношению к диенам.

Литература

1. Subramanian S., Ferreira M.M.C., Trsic M. A Structure-Activity Relationship Study of Lapachol and Some Derivatives of 1,4-Naphthoquinones Against Carcinosarcoma Walker 256 // Struct. Chem. – 1998. – Vol. 9, № 1. – P. 47–57.
2. Papageorgiou V.P., Assimopoulou A.N., Couladouros E.A., Hepworth D., Nicolaou K.C. The Chemistry and Biology of Alkannin, Shikonin, and Related Naphthazarin Natural Products // Angew. Chem. Int. Ed. – 1999. – Vol. 38, № 3. – P. 270–300.
3. Goulart M.O.F., Zani C.L., Tonholo J., Freitas L.R., Abreu F.G., Oliveira A.B., Raslan D.S., Starling S., Chiari E. Trypanocidal activity and redox potential of heterocyclic- and 2-hydroxy-naphthoquinones // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 1997. – Vol. 7, № 15. – P. 2043–2048.

4. Fringuelli F., Piermatti O., Pizzo F., Vaccaro L. Recent Advances in Lewis Acid Catalyzed Diels–Alder Reactions in Aqueous Media // *Eur. J. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 2001, № 3. – P. 439–455.
5. S. Patai. *The Chemistry of the Quinonoid Compounds. Part 1.* – John Wiley & Sons Ltd.: Bristol, 1974. – P. 149–152.
6. Witayakran S., Ragauskas A.J. One-pot synthesis of 1,4-naphthoquinones and related structures with laccase // *Green Chem.* – 2007. – Vol. 9. – P. 475–480.
7. Corey E.J. *Catalytic Enantioselective Diels–Alder Reactions: Methods, Mechanistic Fundamentals, Pathways, and Applications* // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41. – P. 1650–1667.
8. Constantino M.G., de Oliveira K.T., Polo E.C., da Silva G.V.J., Brocksom T.J. Core Structure of Eremophilanes and Bakkanes through Niobium Catalyzed Diels–Alder Reaction: Synthesis of (±)-Bakkenolide A // *J. Org. Chem.* – 2006. – Vol. 71. – P. 9880–9883.
9. de Oliveira K.T., Silva A.M.S., Tome A.C., Neves M.G.P.M.S., Neri C.R., Garcia V.S., Serra O.A., Yamamoto Y., Cavaleiro J.A.S. Synthesis of new amphiphilic chlorin derivatives from protoporphyrin-IX dimethyl ester // *Tetrahedron.* – 2008. – Vol. 64. – P. 8709–8715.
10. Adams R., Reifschneider W. The Synthesis and Reactions of quinone mono- and di-imines // *Bull. Soc. Chim. Fr.* – 1958. – V. 25. – P. 23–65.
11. Авдеенко А.П., Глиняная Н.М., Пироженко В.В. Реакция О-ацилэфиров-1,4-бензохинонмонооксимов с циклопентадиеном // *Журн. органич. химии.* 1995. – Т.31. – Вып.8. – С.1173–1177.
12. Sunde C.J., Ericksom J.G., Raunio E.K. The Diels-Alder reactions of quinonimine and quinonediimine hydrochlorides with cyclopentadiene // *J. Org. Chem.* – 1948. – Vol. 13. – P. 742–748.
13. Rutolo D., Lee S., Sheldon R., Moore H.W. Diels-Alder Reaction of 1,4-Quinone Monobenzenesulfonimides // *J. Org. Chem.* – Vol. 43, № 11. – 1978. – P. 2304–2306.
14. Adams R., Edwards J.D. Quinone Imides. XII. Addition of Dienes to p-Quinonemonobenzenesulfonimide // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1952. – V. 74. – P. 2605–2607.
15. Смит В.А., Дильман А.Д. *Основы современного органического синтеза.* – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 750 с.
16. Матье Ж., Панико Р. *Курс теоретических основ органической химии.* – М.: Мир, 1975. – 556 с.
17. Uliana M.P., Servilha V.M., Alexopoulos O., de Oliveira K.T., Tormena C.F., Ferreira M.A.B., Brocksom T.J. The Diels–Alder reactions of para-benzoquinone nitrogen-derivatives: an experimental and theoretical study // *Tetrahedron.* – 2014. – Vol. 30. – P. 1–11.
18. Бурмистров К.С., Бурмистров С.И. Природа влияния заместителя при атоме азота на ОВ потенциалы п-бензохинонмоноиминов // *ЖОрХ.* – 1980. – Т. 16. – С. 1487–1494.
19. Михайличенко О.Н. Синтез, строение и реакционная способность N-сульфонилзамещенных 1,4-хинониминов: Дис...канд. хим. наук: 02.00.03. – Днепропетровск, 2012. – 275 с.
20. Михеенко В.М. Синтез, строение и реакционная способность N-арил(фенокси, бензилиден)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов: Дисс...канд. хим. наук: 02.00.03. – Днепропетровск, 2014. – 207 с.
21. Inhoffen H.H., Muxfeldt H., Koppe V., Heimann-Trosien J. Dien-reaktionen mit chinizarin-chinon // *Chem. Ber.* – 1957. – Vol. 90. – P. 1448–1455.
22. Nicolaou K.C., Snyder S.A., Montagnon T., Vassilikogiannak G. The Diels-Alder Reaction in Total Synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41. – P. 1668–1698.
23. Ansell M.F., Nash B.W., Wilson D.A. The Diels-Alder Reaction of p-Benzoquinones // *J. Chem. Soc.* – 1963. – P. 3012–3028.
24. Granovsky A.A., Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
25. General atomic and molecular electronic structure system / Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. and others // *J. Comput. Chem.* – 1993. – Vol.14. – № 11. – P.1347–1363.
26. *Encyclopedia of Computational Chemistry* / Schleyer P.v.R., Schreiner P.R., Allinger N.L. and others // Chichester: J.Wiley & Sons Inc. – 1998. – P. 1792.
27. NBO 5.0. / Glendening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E. and others // Madison: Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin. – 2001.
28. Бурмистров С.И., Титов Е.А. N-арилсульфонилхинонимины // *ЖОХ.* – 1952. – Т. 22. – С. 999–1004.

29. Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Васильева В.М., Шишкин О.В., Паламарчук Г.В., Баумер В.Н. Синтез и структура N-арил(фенокси, бензилиден)ацетил-1,4-бензохинонмоноиминов // *ЖОрХ*. – 2012. – Т. 48. Вып. 10. – С. 1313–1323.

References

- Subramanian S., Ferreira M.M.C., Trsic M. A Structure-Activity Relationship Study of Lapachol and Some Derivatives of 1,4-Naphthoquinones Against Carcinosarcoma Walker 256 // *Struct. Chem.* – 1998. – Vol. 9, № 1. – P. 47–57.
- Papageorgiou V.P., Assimopoulou A.N., Couladouros E.A., Hepworth D., Nicolaou K.C. The Chemistry and Biology of Alkannin, Shikonin, and Related Naphthazarin Natural Products // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – Vol. 38, № 3. – P. 270–300.
- Goulart M.O.F., Zani C.L., Tonholo J., Freitas L.R., Abreu F.G., Oliveira A.B., Raslan D.S., Starling S., Chiari E. Trypanocidal activity and redox potential of heterocyclic- and 2-hydroxy-naphthoquinones // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 1997. – Vol. 7, № 15. – P. 2043–2048.
- Fringuelli F., Piermatti O., Pizzo F., Vaccaro L. Recent Advances in Lewis Acid Catalyzed Diels–Alder Reactions in Aqueous Media // *Eur. J. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 2001, № 3. – P. 439–455.
- S. Patai. *The Chemistry of the Quinonoid Compounds. Part 1.* – John Wiley & Sons Ltd.: Bristol, 1974. – P. 149–152.
- Witayakran S., Ragauskas A.J. One-pot synthesis of 1,4-naphthoquinones and related structures with laccase // *Green Chem.* – 2007. – Vol. 9. – P. 475–480.
- Corey E.J. Catalytic Enantioselective Diels–Alder Reactions: Methods, Mechanistic Fundamentals, Pathways, and Applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – Vol. 41. – P. 1650–1667.
- Constantino M.G., de Oliveira K.T., Polo E.C., da Silva G.V.J., Brocksom T.J. Core Structure of Eremophilanes and Bakkanes through Niobium Catalyzed Diels–Alder Reaction: Synthesis of (±)-Bakkenolide A // *J. Org. Chem.* – 2006. – Vol. 71. – P. 9880–9883.
- de Oliveira K.T., Silva A.M.S., Tome A.C., Neves M.G.P.M.S., Neri C.R., Garcia V.S., Serra O.A., Iamamoto Y., Cavaleiro J.A.S. Synthesis of new amphiphilic chlorin derivatives from protoporphyrin-IX dimethyl ester // *Tetrahedron.* – 2008. – Vol. 64. – P. 8709–8715.
- Adams R., Reifschneider W. The Synthesis and Reactions of quinone mono- and di-imines // *Bull. Soc. Chim. Fr.* – 1958. – V. 25. – P. 23–65.
- Avdeenko A.P., Glinyanaya N.M., Pirozhenko V.V. Reaction of O-Acyl-1,4-benzoquinone Monooximes with Cyclopentadiene // *Russ. J. Org. Chem.* – 1995. – Vol. 31, № 8. – P. 1066–1070.
- Sunde C.J., Ericksom J.G., Raunio E.K. The Diels-Alder reactions of quinonimine and quinonediimine hydrochlorides with cyclopentadiene // *J. Org. Chem.* – 1948. – Vol. 13. – P. 742–748.
- Rutolo D., Lee S., Sheldon R., Moore H.W. Diels-Alder Reaction of 1,4-Quinone Monobenzenesulfonimides // *J. Org. Chem.* – Vol. 43, № 11. – 1978. – P. 2304–2306.
- Adams R., Edwards J.D. Quinone Imides. XII. Addition of Dienes to p-Quinonemonobenzenesulfonimide // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1952. – V. 74. – P. 2605–2607.
- Smit V.A., Dilman A.D. *Osnovy sovremennogo organicheskogo sinteza.* – M.: BINOM. Laboratoria znaniy, 2009. – 750 s. [in Russian]
- Mathieu J., Panico R. *Mecanismes reactionnels en chimie organique.* – Hermann, 1972. – 764 pp.
- Uliana M.P., Servilha B.M., Alexopoulos O., de Oliveira K.T., Tormena C.F., Ferreira M.A.B., Brocksom T.J. The Diels–Alder reactions of para-benzoquinone nitrogen-derivatives: an experimental and theoretical study // *Tetrahedron.* – 2014. – Vol. 30. – P. 1–11.
- Burmistrov K.S., Burmistrov S.I. Priroda vliyaniya zamestitelya pri atome azota na OV potentsialy p-benzokhinoniminov // *Zhurnal organicheskoy khimii.* – 1980. – T. 16. – S. 1487–1494. [in Russian]
- Mikhaylichenko O.N. *Sintez, stroenie i reaktsionnaya sposobnost N-sulfonilzameshchennykh 1,4-khinoniminov: Diss... kand. him. nauk: 02.00.03.* – Dnepropetrovsk, 2012. – 275 s. [in Russian]

20. Mikheenko V.M. Sintez, stroenie i reaktsionnaya sposobnost N-aril(fenoksi, benziliden)atsetil-1,4-benzokhinonmonoiminov: Diss... kand. him. nauk: 02.00.03. – Dnepropetrovsk, 2014. – 207 s. [in Russian]
21. Inhoffen H.H., Muxfeldt H., Koppe V., Heimann-Trosien J. Dien-reaktionen mit chinizarin-chinon // Chem. Ber. – 1957. – Vol. 90. – P. 1448–1455.
22. Nicolaou K.C., Snyder S.A., Montagnon T., Vassilikogiannak G. The Diels-Alder Reaction in Total Synthesis // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – Vol. 41. – P. 1668–1698.
23. Ansell M.F., Nash B.W., Wilson D.A. The Diels-Alder Reaction of p-Benzoquinones // J. Chem. Soc. – 1963. – P. 3012–3028.
24. Granovsky A.A., Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
25. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – № 11. – P. 1347–1363.
26. Schleyer P.v.R., Schreiner P.R., Allinger N.L., Clark T., Gasteiger J., Kollman P., Schaefer III H.F. Encyclopedia of Computational Chemistry. Chichester: J.Wiley & Sons Inc. – 1998. – P. 1792.
27. Glendening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., Bohmann J.A., Morales C.M., Weinhold F. NBO 5.0. Madison: Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin. – 2001.
28. Burmistrov S.I., Titov E.A. N-arilsulfonilkhinoniminy // Zhurnal obschey khimii. 1952. – T. 22. – S. 999–1004. [in Russian]
29. Avdeenko A.P., Konovalova S.A., Vasil'eva V.M., Shishkin O.V., Palamarchuk G.V., Baumer V.N. Synthesis and Structure of N-Aryl(phenoxy, benzylidene)acetyl-1,4-benzoquinone monoimines // Russ. J. Org. Chem. – 2012. – Vol. 48. – P. 1309–1319.

Поступила до редакції 13 січня 2017 р.

С.О. Коновалова, А.П. Авдєєнко, О.М. Лисенко. Циклоприсєднання 2,3-диметил-1,3-бутадиєну до похідних 1,4-бензохінонмоноіміна.

N-Арилсульфоніл-1,4-бензохінонмоноіміни присєднують 2,3-диметил-1,3-бутадиєн за вільним зв'язком $C^5=C^6$ хіноїдного ядра з утворенням N-(6,7-диметил-4-оксо-4а,5,8,8а-тетрагідронафтален-1(4Н)-іліден)-4-метилбензолсульфонамідів, котрі в кислому середовище переходять у таутомерні N-(4-гідроксі-6,7-диметил-5,8-дигідронафтален-1-іл)арилсульфонаміди. N-Феноксі(бензіліден)ацетил-2,3-диметил-1,4-бензохінонмоноіміни присєднують 2,3-диметил-1,3-бутадиєн за алкілзаміщеним зв'язком $C^2=C^3$ хіноїдного ядра з утворенням N-(4а,6,7,8а-тетраметил-4-оксо-4,4а-дигідронафтален-1(8аН)-іліден)ациламідів.

Ключові слова: 1,4-бензохінонмоноімін, реакція Дільса-Альдера, циклоприсєднання, 2,3-диметил-1,3-бутадиєн.

S.A. Konovalova, A.P. Avdeenko, O.N. Lysenko. Cycloaddition of 2,3-dimethyl-1,3-butadiene to 1,4-benzoquinonemonoimine derivatives.

N-Arylsulfonyl-1,4-benzoquinonemonoimines add 2,3-dimethyl-1,3-butadiene to free $C^5=C^6$ bond of quinoid ring with formation of N-(6,7-dimethyl-4-oxo-4a,5,8,8a-tetrahydronaphthalen-1(4H)-ilyden)-4-methylbenzenesulfonamides which in the acid medium convert to tautomeric N-(4-hydroxy-6,7-dimethyl-5,8-dihydronaphthalen-1-yl) arylsulfonamides. N-Phenoxy(benzilyden)acetyl-2,3-dimethyl-1,4-benzoquinonemonoimines add 2,3-dimethyl-1,3-butadiene to alkylsubstituted $C^2=C^3$ bond of quinoid ring with formation of N-(4a,6,7,8a-tetramethyl-4-oxo-4,4a-dihydronaphthalen-1(8aH)-ylidene)acylamides.

Keywords: 1,4-benzoquinonemonoimine, Diels-Alder reaction, cycloaddition, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene.