

УДК 547. 567

АРИЛНАФТОХІНОНИ. 9. АДУКТИ ДІЛЬСА–АЛЬДЕРА РЕАКЦІЇ 2-АРИЛ-1,4-БЕНЗОХІНОНІВ З ЦИКЛОПЕНТАДІЄНОМ

Р. Мартяк*, Р. Литвин, Ю. Горак, М. Обушак

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: roman.martyak@lnu.edu.ua

З'ясовано, що взаємодія 2-арил-1,4-бензохінонів з цикlopентадієном приводить до утворення 6-арил-1,4,4а,8а-тетрагідро-1,4-метанонафтален-5,8-діонів. Проведено ізомеризацію адуктів циклоприєднання в 6-арил-1,4-дигідро-1,4-метанонафтален-5,8-діоли та показано можливість окиснення їх у відповідні хінони. Будову синтезованих речовин підтверджено даними спектроскопії ІЧ- ^1H - та ^{13}C ЯМР.

Ключові слова: 1,4-бензохінон, 2-арил-1,4-бензохінони, цикlopентадієн, похідні 1,4-нафтохінону, реакція Дільса–Альдера.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.207>

1. Вступ

Реакція 4+2-циклоприєднання кон'югованих дієнів до системи 1,4-бензохінону становить основу зручних методів синтезу багатьох природних сполук та їхніх синтетичних аналогів [1–3]. Часто ця реакція є основною стадією багатостадійних синтезів під час конструювання різноманітних поліциклічних систем. Висока регіоселективність циклоприєднання 1,3-дієнів до заміщених хінонів відіграла головну роль у перших синтетичних способах одержання таких важливих природних сполук як стероїди – холестерин, кортизон, естрон [1, 2]; алкалоїди – морфін, резерпін, ібогаїн [1]; вітаміни групи К [4, 5]; аналоги тетрациклінових і антрациклінових антибіотиків [1, 6, 7] та антималярійних препаратів [8]; терпеноїди – гіберелова кислота, гірсутен, мироцин С та ін. [1, 2, 9]. Іншим важливим напрямом застосування реакції Дільса–Альдера щодо 1,4-бензохінонів є синтез на їхній основі похідних 1,4-нафтохінону та 9,10-антрахінону, які застосовують не лише як напівпродукти в синтезах органічних барвників і пігментів, а й як важливі біологічно активні сполуки та лікарські препарати [2, 10, 11].

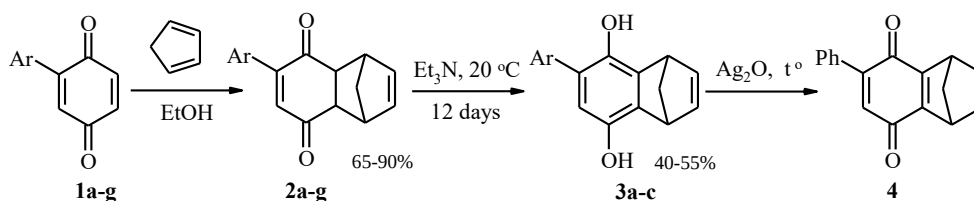
Високу реакційну здатність хінонів у реакціях дієнового синтезу широко використовують для конструювання поліядерних карбоциклічних сполук природного походження та їх синтетичних аналогів [1, 12].

2. Результати досліджень та їх обговорення

Раніше ми дослідили взаємодію 2-арил-1,4-бензохінонів з 2,3-диметил-1,3-бутадієном в умовах реакції 4+2-циклоприєднання та запропонували зручний спосіб синтезу 2-арил-6,7-диметил-1,4-нафтохінонів [13, 14].

У цій праці ми описуємо результати досліджень, одержані під час вивчення реакційної здатності моноарилхінонів стосовно інших кон'югованих дієнів, зокрема цикlopentадієну. Використання саме такого дієну у реакції Дільса–Альдера дасть змогу отримувати перспективні для подальших досліджень арилхінони, анельовані норборнановим фрагментом.

З'ясовано, що взаємодія 2-арил-1,4-бензохінонів **1a–g** з цикlopentадієном (реакція Дільса–Альдера), у мольному співвідношенні реагентів 1:1, за кімнатної температури відбувається стереоселективно і приводить до утворення з виходами 80–90 % *ендо*-адуктів циклоприєднання **2a–g**. Особливість будови синтезованих адуктів полягає у тому, що виконати ізомеризацію останніх у гідрохінони кислотним каталізом за нагрівання практично складно – відбувається руйнування метиленового мостика і розклад молекули, тому ми, зважаючи на літературні дані [15], застосували основний каталіз. Проведено ізомеризацію 6-арил-1,4,4a,8a-тетрагідро-1,4-метанонафтален-5,8-діонів **2a–c** тривалим витримуванням (12 днів) за кімнатної температури в середовищі толуолу в присутності еквівалентної кількості тріетиламіну у гідрохінони **3a–c**. Гідрохінони **3** можуть бути окиснені у відповідні хінони, як показано на прикладі сполуки **3a**, окисненням якої оксидом срібла ми отримали хінон **4** (схема).



Ar = C₆H₅ (**1a–3a**, **4**), 4-MeC₆H₄ (**1b–3b**), 4-ClC₆H₄ (**1c–3c**), 4-BrC₆H₄ (**1d**, **2d**), 4-NHCOMeC₆H₄ (**1e**, **2e**), 3,4-Me₂C₆H₃ (**1f**, **2f**), 4-Me-2-NO₂C₆H₃ (**1g**, **2g**).

Схема. Одержання адуктів **2a–g** та їх перетворення
Scheme. Preparation of adducts **2a–g** and their transformations

Структуру синтезованих сполук підтверджено даними ІЧ- ¹H- і ¹³C ЯМР спектроскопії. Зокрема, аналіз даних, отриманих на основі спектрів ¹H ЯМР адуктів **2a–g**, свідчить про таке (рис. 1, 2): сполуки мають сигнали арильного замісника – протони ароматичного кільця в області 7,14–7,97 м. ч., синглет при 6,69–6,82 м. ч., що відповідає протону, зв'язаного з C7. Інші групи сигналів стосуються норборненового фрагмента молекули. Це олефінові протони C2 і C3, що з'являються як дублети дублетів при 6,04–6,13 м. ч. з константами спин-спінової взаємодії (5,5 Гц і 2,5 Гц), протони вузлових атомів C1 і C4, що дають два окремі сигнали, один з яких можна ідентифікувати як дублет дублетів при ~ 3,50 м. ч. з J = 10,5; 4,0; 2,0 Гц, а інший – мультиплет в області 3,35–3,45 м. ч., сигнали протонів C4a і C8a, (мультиплет в області 3,34–3,44 м. ч.), а також характерні сигнали двох гемінальних мостикових протонів C9 (дублет при ~ 1,50 м. ч. з J = 8,5 Гц та дублет триплетів при ~ 1,40 м. ч. з J = 8,5; 1,5 Гц, відповідно). Зразок спектра сполуки **2f** наведено на рис. 2.

У спектрах ¹³C ЯМР адуктів **2a–g** наявні такі групи сигналів (див. розділ 3): 47,2–49,3 м. ч. – сигнали атомів вуглецю метиленової та метинових груп норборненового фрагмента, 118,3–168,6 м. ч. – сигнали олефінових та ароматичних атомів вуглецю, 196,8–199,1 м. ч. – сигнали вуглеців карбонільних груп.

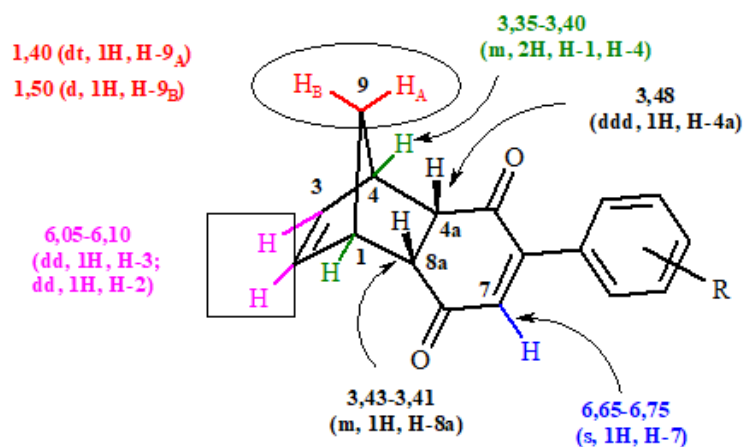
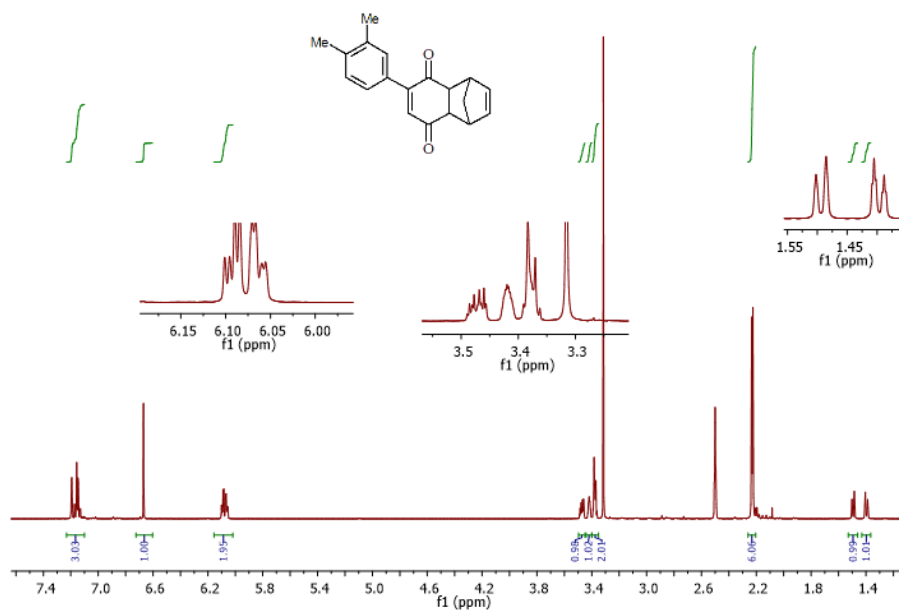


Рис. 1. Ендо-цис-конфігурація адуктів 2a–g

Fig. 1. Endo-cis configuration of adducts 2a–g

Рис. 2. Спектр ¹H ЯМР (500 МГц) 6-(3,4-диметилфеніл)-1,4,4a,8a-тетрагідро-1,4-метанонафтален-5,8-діону **2f** в ДМСО-*d*₆Fig. 2. ¹H NMR (500 MHz) spectrum of 6-(3,4-dimethylphenyl)-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methanonaphthalene-5,8-dione **2f** in DMSO-*d*₆

3. Матеріали та методика експерименту

Температури плавлення синтезованих сполук визначали у відкритих капілярних трубках на електротермічному приладі ПТП-М і не корегували. ІЧ-спектри отримували на приладі Shimadzu IRSpirit-T в діапазоні від 400 до 4 000 cm^{-1} . Спектри ^1H - та ^{13}C ЯМР записували на приладах Bruker (500, 400 та 300 МГц), розчинник – $\text{DMSO}-d_6$. Хімічні зміщення (δ , м. ч.) наведено стосовно сигналу ДМСО (2,50 м. ч.). 2-Арил-1,4-бензохінони **1a–g** синтезували арилюванням 1,4-бензохінону арендіазонієвими солями за методикою праці [16]. Циклопентадієн одержували з димеру циклопентадієну [17].

Загальна методика синтезу 6-арил-1,4,4а,8а-тетрагідро-1,4-метанонафтален-5,8-діонів 2a–g. До суспензії 0,021 моль відповідного 2-арил-1,4-бензохінону **1a–g** в 10 мл етанолу додавали за кімнатної температури і перемішування 1,39 г (0,021 моль) циклопентадієну. Реакційну суміш залишали на 24 год. Осад, що утворився, відфільтровували, промивали на фільтрі етанолом, висушували і перекристалізовували з відповідного розчинника.

6-Феніл-1,4,4а,8а-тетрагідро-1,4-метанонафтален-5,8-діон 2a. Вихід 71 %. Сірі кристали; $T_{\text{пл}} = 77\text{--}78^\circ\text{C}$ (EtOH), літ. $T_{\text{пл}} = 70\text{--}71^\circ\text{C}$ [15]. ІЧ-спектр (ATR): 2997 (CH), 1659 (C=O) cm^{-1} . Спектр ^1H ЯМР (500 МГц, $\text{DMSO}-d_6$; δ , м. ч.): 1,41 дт (1H, $J = 8,5$; 1,5 Гц, H-9_A), 1,50 д (1H, $J = 8,5$ Гц, H-9_B), 3,38–3,41 м (2H, H-8a і H-4a), 3,42–3,45 м (1H, CH), 3,49 ддд (1H, $J = 10,5$; 4,0; 2,0 Гц, CH), 6,08 дд (1H, $J = 5,5$; 2,0 Гц, =CH), 6,11 дд (1H, $J = 5,5$; 2,5 Гц, =CH), 6,72 с (1H, H-7), 7,39–7,45 м (5H, C₆H₅). Спектр ^{13}C ЯМР (125 МГц, $\text{DMSO}-d_6$; δ , м. ч.): 47,8; 48,1; 48,3; 48,9; 49,2; 128,2 (2 C); 128,9 (2 C); 129,7; 133,4; 135,3; 135,5; 138,0; 150,8; 198,5; 199,1. Знайдено, %: C 81,44; H 5,57. C₁₇H₁₄O₂. Обчислено, %: C 81,58; H 5,64.

6-(4-Метилфеніл)-1,4,4а,8а-тетрагідро-1,4-метанонафтален-5,8-діон 2b. Вихід 78 %. Жовтуваті кристали; $T_{\text{пл}} = 127\text{--}128^\circ\text{C}$ (EtOH), літ. $T_{\text{пл}} = 128\text{--}129^\circ\text{C}$ [18]. ІЧ-спектр (ATR): 2995 (CH), 1657 (C=O) cm^{-1} . Спектр ^1H ЯМР (500 МГц, $\text{DMSO}-d_6$; δ , м. ч.): 1,40 дт (1H, $J = 8,5$; 1,5 Гц, H-9_A), 1,50 д (1H, $J = 8,5$ Гц, H-9_B), 2,32 с (3H, CH₃), 3,36–3,40 м (2H, H-8a і H-4a), 3,41–3,43 м (1H, CH), 3,48 ддд (1H, $J = 10,5$; 4,0; 1,5 Гц, CH), 6,07 дд (1H, $J = 5,5$; 2,0 Гц, =CH), 6,09 дд (1H, $J = 5,5$; 2,5 Гц, =CH), 6,69 с (1H, H-7), 7,22 д (2H, $J = 8,0$ Гц, C₆H₄), 7,32 д (2H, $J = 8,0$ Гц, C₆H₄). Спектр ^{13}C ЯМР (125 МГц, $\text{DMSO}-d_6$; δ , м. ч.): 20,9; 47,7; 48,0; 48,2; 48,9; 49,2; 128,8 (2 C); 128,9 (2 C); 130,4; 135,3; 135,5; 137,3; 139,6; 150,7; 198,6; 199,1. Знайдено, %: C 81,70; H 6,07. C₁₈H₁₆O₂. Обчислено, %: C 81,79; H 6,10.

6-(4-Хлорофеніл)-1,4,4а,8а-тетрагідро-1,4-метанонафтален-5,8-діон 2c. Вихід 70 %. Коричневі кристали; $T_{\text{пл}} = 113\text{--}114^\circ\text{C}$ (EtOH). ІЧ-спектр (ATR): 3004 (CH), 2974 (CH), 1654 (C=O) cm^{-1} . Спектр ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMSO}-d_6$; δ , м. ч.): 1,40 дт (1H, $J = 8,5$; 1,5 Гц, H-9_A), 1,50 д (1H, $J = 8,5$ Гц, H-9_B), 3,34–3,44 м (3H, CH, H-8a і H-4a), 3,44–3,52 м (1H, CH), 6,04–6,13 м (2H, 2 $\times$ =CH), 6,76 с (1H, H-7), 7,44 д (2H, $J = 9,0$ Гц, C₆H₄), 7,49 д (2H, $J = 9,0$ Гц, C₆H₄). Знайдено, %: C 71,85; H 4,68. C₁₇H₁₃ClO₂. Обчислено, %: C 71,71; H 4,60.

6-(4-Бромофеніл)-1,4,4а,8а-тетрагідро-1,4-метанонафтален-5,8-діон 2d. Вихід 85 %. Коричневі кристали; $T_{\text{пл}} = 122\text{--}123^\circ\text{C}$ (EtOH). ІЧ-спектр (ATR): 3005 (CH), 2972 (CH), 1652 (C=O) cm^{-1} . Спектр ^1H ЯМР (500 МГц, $\text{DMSO}-d_6$; δ , м. ч.): 1,40 дт (1H, $J = 8,5$; 1,5 Гц, H-9_A), 1,50 д (1H, $J = 8,5$ Гц, H-9_B), 3,36–3,41 м (2H, H-8a і H-4a), 3,42–3,44 м (1H, CH), 3,49 ддд (1H, $J = 10,0$; 4,0; 2,0 Гц, CH), 6,07 дд (1H,

$J = 5,5$; $2,0$ Гц, $=\text{CH}$), $6,11$ дд (1H , $J = 5,5$; $2,5$ Гц, $=\text{CH}$), $6,76$ с (1H , $\text{H}-7$), $7,37$ д (2H , $J = 8,5$ Гц, C_6H_4), $7,61$ д (2H , $J = 9,0$ Гц, C_6H_4). Спектр ^{13}C ЯМР (125 МГц, $\text{DMSO}-d_6$; δ , м. ч.): $47,8$; $48,1$; $48,2$; $48,9$; $49,1$; $123,3$; $131,0$ (2 C); $131,1$ (2 C); $132,5$; $135,3$; $135,6$; $138,2$; $149,6$; $198,2$; $199,0$. Знайдено, %: C $61,89$; H $4,02$. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$. Обчислено, %: C $62,03$; H $3,98$.

6-(4-Ацетамідофеніл)-1,4,4а,8а-тетрагідро-1,4-метанонафтален-5,8-діон 2е.

Вихід 65 %. Жовті кристали; $T_{\text{пл}} = 178\text{--}179$ °C (EtOH – ДМФА , $5:1$). ІЧ-спектр (ATR): 3347 (NH), 3003 (CH), 1684 ($\text{NH}\text{C}=\text{O}$), 1652 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . Спектр ^1H ЯМР (500 МГц, $\text{DMSO}-d_6$; δ , м. ч.): $1,39$ дт (1H , $J = 8,5$; $1,5$ Гц, $\text{H}-9_{\text{A}}$), $1,49$ ш.д (1H , $J = 8,5$ Гц, $\text{H}-9_{\text{B}}$), $2,06$ с (3H , CH_3CO), $3,35\text{--}3,39$ м (2H , $\text{H}-8_{\text{a}}$ і $\text{H}-4_{\text{a}}$), $3,40\text{--}3,43$ м (1H , CH), $3,48$ ддд (1H , $J = 8,5$; $4,0$; $2,0$ Гц, CH), $6,06$ дд (1H , $J = 5,5$; $2,0$ Гц, $=\text{CH}$), $6,09$ дд (1H , $J = 5,5$; $2,5$ Гц, $=\text{CH}$), $6,70$ с (1H , $\text{H}-7$), $7,40$ дт (2H , $J = 9,0$; $2,0$ Гц, C_6H_4), $7,61$ д (2H , $J = 9,0$ Гц, C_6H_4), $10,10$ ш.с (1H , NH). Спектр ^{13}C ЯМР (125 МГц, $\text{DMSO}-d_6$; δ , м. ч.): $24,1$; $47,6$; $47,9$; $48,2$; $48,9$; $49,3$; $118,3$ (2 C); $127,5$; $129,7$ (2 C); $135,3$; $135,5$; $136,6$; $140,9$; $150,2$; $168,6$; $198,8$; $199,0$. Знайдено, %: C $74,13$; H $5,49$. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Обчислено, %: C $74,25$; H $5,58$.

6-(3,4-Диметилфеніл)-1,4,4а,8а-тетрагідро-1,4-метанонафтален-5,8-діон 2f.

Вихід 90 %. Жовтуваті кристали; $T_{\text{пл}} = 158\text{--}159$ °C (EtOH – ДМФА , $3:1$). ІЧ-спектр (ATR): 3008 (CH), 2953 (CH), 1656 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . Спектр ^1H ЯМР (500 МГц, $\text{DMSO}-d_6$; δ , м. ч.): $1,40$ дт (1H , $J = 8,5$; $1,5$ Гц, $\text{H}-9_{\text{A}}$), $1,49$ ш.д (1H , $J = 8,5$ Гц, $\text{H}-9_{\text{B}}$), $2,22$ с (3H , CH_3), $2,23$ с (3H , CH_3), $3,36\text{--}3,40$ м (2H , $\text{H}-8_{\text{a}}$ і $\text{H}-4_{\text{a}}$), $3,40\text{--}3,43$ м (1H , CH), $3,47$ ддд (1H , $J = 10,3$; $4,0$; $1,8$ Гц, CH), $6,06$ дд (1H , $J = 5,3$; $1,8$ Гц, $=\text{CH}$), $6,09$ дд (1H , $J = 5,8$; $2,8$ Гц, $=\text{CH}$), $6,67$ с (1H , $\text{H}-7$), $7,14$ дд (1H , $J = 7,8$; $1,8$ Гц, C_6H_3), $7,17$ д (1H , $J = 8,0$ Гц, C_6H_3), $7,19$ ш.с (1H , C_6H_3). Спектр ^{13}C ЯМР (125 МГц, $\text{DMSO}-d_6$; δ , м. ч.): $19,2$; $19,3$; $47,6$; $48,0$; $48,2$; $48,9$; $49,2$; $126,4$; $129,3$; $129,8$; $130,8$; $135,3$; $135,5$; $136,1$; $137,2$; $138,4$; $150,9$; $198,6$; $199,1$. Знайдено, %: C $82,11$; H $6,60$. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Обчислено, %: C $81,99$; H $6,52$.

6-(4-Метил-2-нітрофеніл)-1,4,4а,8а-тетрагідро-1,4-метанонафтален-5,8-діон

2g. Вихід 77 %. Кремові кристали; $T_{\text{пл}} = 137\text{--}138$ °C (EtOH – ДМФА , $5:1$). ІЧ-спектр (ATR): 2995 (CH), 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 1523 (NO_2), 1351 (NO_2) cm^{-1} . Спектр ^1H ЯМР (500 МГц, $\text{DMSO}-d_6$; δ , м. ч.): $1,38$ дт (1H , $J = 8,5$; $1,5$ Гц, $\text{H}-9_{\text{A}}$), $1,50$ ш.д (1H , $J = 8,5$ Гц, $\text{H}-9_{\text{B}}$), $2,45$ с (3H , CH_3), $3,37\text{--}3,40$ м (1H , CH), $3,41\text{--}3,44$ м (2H , $\text{H}-8_{\text{a}}$ і $\text{H}-4_{\text{a}}$), $3,49$ дд (1H , $J = 9,0$; $4,0$ Гц, CH), $6,07$ дд (1H , $J = 5,5$; $2,5$ Гц, $=\text{CH}$), $6,12$ дд (1H , $J = 5,5$; $2,5$ Гц, $=\text{CH}$), $6,82$ с (1H , $\text{H}-7$), $7,34$ д (1H , $J = 8,0$ Гц, C_6H_3), $7,62$ д (1H , $J = 8,0$ Гц, C_6H_3), $7,97$ д (1H , $J = 1,0$ Гц, C_6H_3). Спектр ^{13}C ЯМР (125 МГц, $\text{DMSO}-d_6$; δ , м. ч.): $20,4$; $47,2$; $47,6$; $48,0$; $48,7$; $48,8$; $124,5$; $125,8$; $131,6$; $134,8$; $135,5$; $135,6$; $138,0$; $141,6$; $147,7$; $150,8$; $196,8$; $198,8$. Знайдено, %: C $69,98$; H $4,96$. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Обчислено, %: C $69,89$; H $4,89$.

Загальна методика синтезу 6-арил-1,4-дигідро-1,4-метанонафтален-5,8-діолів 3а–с. До розчину $0,012$ моль відповідного адукту **2а–с** в 25 мл толуолу додавали $1,21$ г ($0,012$ моль) тріетиламіну. Реакційну суміш залишали за кімнатної температури на 12 днів, періодично перемішуючи. Після цього випарювали толуол на роторному випарювачі, залишок відфільтровували і промивали 50 % водним розчином оцтової кислоти та перекристалізовували з крижаної оцтової кислоти.

6-Феніл-1,4-дигідро-1,4-метанонафтален-5,8-діол 3а. Вихід 55 %. Світло-коричневі кристали; $T_{\text{пл}} = 163\text{--}164$ °C, літ. $T_{\text{пл}} = 164\text{--}165$ °C [15]. Знайдено, %: C $81,68$; H $5,69$. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Обчислено, %: C $81,58$; H $5,64$.

6-(4-Метилфеніл-1,4-дигідро-1,4-метанонафтален-5,8-діол 3b. Вихід 44 %. Світло-коричневі кристали; $T_{\text{пл}} = 184\text{--}185^\circ\text{C}$. ІЧ-спектр (ATR): 3404 (ОН), 2991 (CH) cm^{-1} . Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$; δ , м. ч.): 2,06 д (1H, $J_{\text{AB}} = 6,4$ Гц, CH_2), 2,11 д (1H, $J_{\text{AB}} = 6,4$ Гц, CH_2), 2,34 с (3H, CH_3), 4,08 с (1H, CH), 4,22 с (1H, CH), 6,23 с (1H, H-7), 6,73 с (2H, $2\times\text{CH=}$), 7,11 д (2H, $J = 8,0$ Гц, C_6H_4), 7,31 д (2H, $J = 8,0$ Гц, C_6H_4), 7,77 с (1H, OH), 8,27 с (1H, OH). Знайдено, %: C 81,88; H 6,16. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Обчислено, %: C 81,79; H 6,10.

6-(4-Хлорофеніл-1,4-дигідро-1,4-метанонафтален-5,8-діол 3c. Вихід 40 %. Сірі кристали; $T_{\text{пл}} = 193\text{--}194^\circ\text{C}$. ІЧ-спектр (ATR): 3392 (ОН), 2997 (CH) cm^{-1} . Спектр ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMSO-}d_6$; δ , м. ч.): 2,04 д (1H, $J_{\text{AB}} = 6,6$ Гц, CH_2), 2,09 д (1H, $J_{\text{AB}} = 6,6$ Гц, CH_2), 4,09 с (1H, CH), 4,25 с (1H, CH), 6,29 с (1H, H-7), 6,77 с (2H, $2\times\text{CH=}$), 7,39 д (2H, $J = 8,4$ Гц, C_6H_4), 7,46 д (2H, $J = 8,4$ Гц, C_6H_4), 8,22 ш. с (1H, OH), 8,63 ш. с (1H, OH). Знайдено, %: C 71,59; H 4,54. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$. Обчислено, %: C 71,71; H 4,60.

6-Феніл-1,4-дигідро-1,4-метанонафтален-5,8-діон 4. До розчину 2,5 г (0,01 моль) гідрохінону **3a** в 20 мл безводного ацетону додавали, за перемішування, 1,7 г безводного сульфату натрію і 5,0 г оксиду срібла. Через 10 хв реакційну суміш відфільтровували, фільтрат випарювали на роторному випарювачі, залишок відділяли і двічі перекристалізовували з водного етанолу. Вихід 73 %. Жовті кристали; $T_{\text{пл}} = 117\text{--}118^\circ\text{C}$, літ. $T_{\text{пл}} = 116\text{--}118^\circ\text{C}$ [15]. Знайдено, %: C 82,29; H 4,90. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Обчислено, %: C 82,24; H 4,87.

4. Висновки

З'ясовано, що взаємодія 2-арил-1,4-бензохінонів з цикlopентадієном умовах реакції Дільса–Альдера відбувається стереоселективно з утворенням *ендо*-адуктів циклоприєднання – 6-арил-1,4,4a,8a-тетрагідро-1,4-метанонафтален-5,8-діонів. Отримані сполуки можуть бути використані для подальших модифікацій, зокрема для отримання поліциклічних арилзаміщених 1,4-хінонів, які своєю чергою становлять значний інтерес як прекурсори у синтезах конденсованих гетероциклічних систем.

5. Подяка

Роботу підтримано фінансово Міністерством освіти і науки України та фондом Simons Foundation (SFI-PD-Ukraine-00014574).

-
1. Moody C. J., Nawrat C. C. Quinones as dienophiles in the Diels–Alder reaction: history and applications in total synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53, No. 8. P. 2056–2077. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201305908>
 2. Nicolaou K. C., Snyder S. A., Montagnon T., Vassilikogiannakis G. The Diels–Alder reaction in total synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. Vol. 41, No. 10. P. 1668–1698. DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020517\)41:10%3C1668::AID-ANIE1668%3E3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020517)41:10%3C1668::AID-ANIE1668%3E3.0.CO;2-Z)

3. Corey E. J. Catalytic enantioselective Diels–Alder reactions: methods, mechanistic fundamentals, pathways, and applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. Vol. 41, No. 10. P. 1650–1667. DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020517\)41:10<1650::AID-ANIE1650>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020517)41:10<1650::AID-ANIE1650>3.0.CO;2-B)
4. de Souza A. S., Ribeiro R. C. B., Costa D. C. S., Pauli F. P. et al. Menadione: a platform and a target to valuable compounds synthesis // *Beilstein J. Org. Chem.* 2022. Vol. 18. P. 381–419. DOI: <https://doi.org/10.3762/bjoc.18.43>
5. Daines A. M., Payne R. J., Humphries M. E., Abell A. D. The synthesis of naturally occurring vitamin K and vitamin K analogues // *Curr. Org. Chem.* 2003. Vol. 7, No. 16. P. 1625–1634. DOI: <https://doi.org/10.2174/1385272033486279>
6. Kummer D. A., Li D., Dion A., Myers A. G. A practical, convergent route to the key precursor to the tetracycline antibiotics // *Chem. Sci.* 2011. Vol. 2, No. 9. P. 1710–1718. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1SC00303H>
7. Krohn K. Total synthesis of anthracyclonone [New Synthetic Methods (60)] // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986. Vol. 25, No. 9. P. 790–807. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.198607901>
8. Fieser L. F. Naphthoquinone antimalarials. III. Diene synthesis of 1,4-naphthoquinones // *J. Am. Chem. Soc.* 1948. Vol. 70, No. 10. P. 3165–3174. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01190a003>
9. Kumar D., Kumar V., Salam A., Khan T. A silica-gel accelerated [4+2] cycloaddition-based biomimetic approach towards the first total synthesis of magterpenoid C // *Tetrahedron Lett.* 2019. Vol. 60, No. 42. 151137. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.151137>
10. Owton W. M. The synthesis of quinones // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 1999. P. 2409–2420. DOI: <https://doi.org/10.1039/A707426C>
11. The chemistry of the quinonoid compounds / S. Patai (Ed.). Wiley, London–New York–Sydney–Toronto, 1974. Pt. 1, 2. 1274 p.; The chemistry of the quinonoid compounds / S. Patai, Z. Rappoport (Eds.). Wiley, Chichester–New York–Brisbane–Toronto–Singapore, 1988. Vol. 2. Pt. 1, 2. 1711 p.
12. Marchand A. P., Annapurna P., Pulla Reddy S., Watson W. H. et al. Lewis acid promoted reactions of substituted pentacyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecane-8,11-diones with ethyl diazoacetate // *J. Org. Chem.* 1989. Vol. 54, No. 1. P. 187–193. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo00262a041>
13. Martyak R., Matychuk V., Obushak M., Boyko I. Arylnaphthoquinones. 1. Diels–Alder reaction of 2-aryl-1,4-benzoquinones. Synthesis of 5-hydroxy-7,8-dimethyl-4-(4-methylphenyl)naphtho[2,1-d][1,3]oxathiol-2-one // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim.* 2003. No. 43. P. 148–152 (in Ukrainian).
14. Martyak R., Obushak M., Matychuk V. Arylnaphthoquinones. 2. Diels–Alder reaction of 2-aryl-1,4-benzoquinones. Synthesis of 2-bromo-6,7-dimethyl-3-phenyl-1,4-naphthoquinone and its interaction with bases // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Khim.* 2006. No. 47. P. 138–146 (in Ukrainian).
15. Porter R. F., Rees W. W., Frauenglass E., Wilgus III H. S. et al. The chemistry of thioether-substituted hydroquinones and quinones. I. The 1,4-addition of a heterocyclic mercaptan to quinones // *J. Org. Chem.* 1964. Vol. 29, No. 3. P. 588–594. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo01026a017>

16. *Martyak R., Matiychuk V., Skrobala V.* Synthesis and antitumor activity of 7-aryl-5-hydroxy-1,3-benzoxathiol-2-ones // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58 (2). P. 261–269 (in Ukrainian).
17. *Moffett R. B.* Cyclopentadiene and 3-chlorocyclopentene // *Org. Synth.* 1952. Vol. 32. P. 41. DOI: <https://doi.org/10.15227/orgsyn.032.0041>
18. *Wilgus III H. S., Frauenglass E., Chiesa P. P., Nawn G. H.* et al. Reaction of thiols with epoxides of conjugated 1,4-diketones // *Canad. J. Chem.* 1966. Vol. 44, No. 5. P. 603–609. DOI: <https://doi.org/10.1139/v66-081>

ARYLNAPHTHOQUINONES. 9. ADDUCTS DIELS-ALDER REACTION OF 2-ARYL-1,4-BENZOQUINONES WITH CYCLOPENTADIENE

R. Martyak*, R. Lytvyn, Yu. Horak, M. Obushak

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: roman.martyak@lnu.edu.ua

The 4+2-cycloaddition reaction of conjugated dienes to 1,4-benzoquinones forms the basis of convenient methods for the synthesis of many natural compounds and their synthetic analogues. The high regioselectivity of the cycloaddition of 1,3-dienes to substituted quinones played a key role in the first synthetic methods for obtaining important natural compounds, such as steroids, alkaloids, vitamin K group, analogues of tetracycline and anthracycline antibiotics and antimalarial drugs, terpenoids, etc. The diene synthesis reaction is also an important step in the construction of various polynuclear carbocyclic compounds. Another practically important area of application of the Diels–Alder reaction is the synthesis of 1,4-naphthoquinone and 9,10-anthraquinone derivatives based on it, which are used both as intermediates in the synthesis of organic dyes and pigments and as important biologically active compounds and drugs.

In this work we describe the results of studies carried out during the investigation of the reactivity of monoarylquinones with conjugated dienes, in particular cyclopentadiene. The use of such a diene in the Diels–Alder reaction will allow obtaining promising arylquinones fused with a norbornane fragment for further studies.

It has been established that the interaction of 2-aryl-1,4-benzoquinones with cyclopentadiene (Diels–Alder reaction), in a molar ratio of reagents of 1:1, at room temperature occurs stereoselectively and leads to the formation of cycloaddition *endo*-adducts with yields of 80–90 %. Isomerization of 6-aryl-1,4,4a,8a-tetrahydro-1,4-methanonaphthalene-5,8-diones was carried out at room temperature in toluene in the presence of equivalent of triethylamine to hydroquinones, which, as shown, can be oxidized to the corresponding quinones.

The structures of the synthesized compounds were confirmed by the IR-, ¹H-, ¹³C NMR spectroscopy and element analysis data.

Keywords: 1,4-benzoquinone, 2-aryl-1,4-benzoquinones, cyclopentadiene, 1,4-naphthoquinone derivatives, Diels–Alder reaction.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2024

Прийнята до друку 21.01.2025