

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.751.757.07+547.751.547.589+547.39+547.741+543.878+547.333+
 539.125.4+555.33+547.757+547.732+547.322

АЛКИЛИРОВАНИЕ π -ЭЛЕКТРОНОИЗБЫТОЧНЫХ ГЕТЕРО-
 ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ
 ОЛЕФИНАМИ

Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

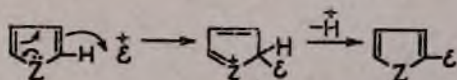
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 IX 1980

В в е д е н и е

Изучению реакционной способности пятичленных гетероароматических соединений—пиррола, фурана и тиафена, а также их бензологов—индола, бензофурана и бензотиафена, уделяется большое внимание, поскольку некоторые из них в живом организме участвуют в реакциях, связанных с дыханием, деятельностью нервной системы, и в других биохимических процессах.

В 1958 г. Альбертом [1] было предложено классифицировать гетероциклические соединения как π -электроноизбыточные и π -электронодефицитные. К π -электроноизбыточным отнесены системы, в которых общее число электронов, входящих в ароматическое ядро, превышает число атомов в цикле, например, пиррол, фуран, селенофен, их бензолгоги, производные перимидина, фенотиазина и др. В них углеродные атомы кольца обладают избыточной π -электронной плотностью, вследствие чего легко доступны для атаки электрофильными реагентами. Необходимо отметить, что электрофильной атаке по кольцевым углеродным атомам способствует также мезомерное электронодонорное влияние гетероатома [2—8].

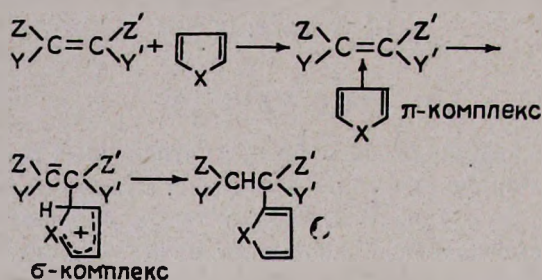


Не претендуя на полноту охвата литературного материала, авторы ставят целью обобщить литературные данные о реакциях тиафена, фурана, пиррола и индола с олефинами, активированными одной или двумя

электроноакцепторными группами, а также с электрофильными олефинами циклического строения.

Известны два типа реакций π -электроноизбыточных гетероциклических соединений с электрофильными олефинами: реакция циклоприсоединения по Дильсу-Альдеру и «заместительное присоединение». Реакция Дильса-Альдера обсуждалась неоднократно, поэтому в обзоре приведены лишь некоторые примеры для сопоставления реакционной способности различных электрофильных олефинов по отношению к рассматриваемым гетероциклическим системам. Вторая реакция является нуклеофильным присоединением π -электроноизбыточных соединений по активированной двойной связи.

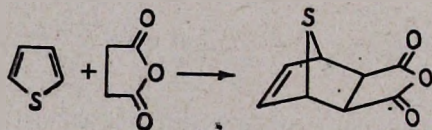
Можно думать об общей для обсуждаемых гетероциклических соединений схеме нуклеофильного присоединения по активированной двойной связи, поскольку все они образуют с тетрацианэтиленом и некоторыми другими электрофильными олефинами π -комплексы, переходящие далее в σ -комплексы, имеющие структуру биполярного иона, а далее — в конечный продукт [8—10].



Легкость образования комплексов с переносом заряда, являющаяся критерием π -донорности, изменяется в ряду пятичленных гетероциклических соединений следующим образом: пиррол > фуран $\geq$ тиофен.

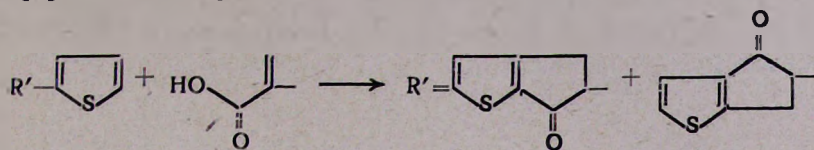
Определяющую роль при нуклеофильном присоединении имеет π -акцепторность электрофильного олефина, характеризующаяся количественно значением величины энергии первой вакантной орбитали.

Тиофен. За исключением отдельных случаев, тиофен не вступает в реакцию Дильса-Альдера. Из-за высокой ароматичности он инертен по отношению к малеиновому ангидриду [11]. Лишь недавно удалось осуществить реакцию диенового синтеза под высоким давлением в хлористом метиле [12].

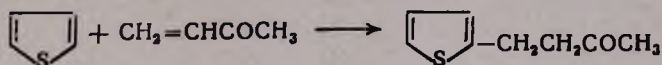


В тех же условиях реакции тиофена с диметилмалеатом, диметилфумаратом, метилакрилатом, акрилонитрилом и акролеином не идут.

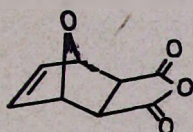
Однако в полифосфорной кислоте тиофен реагирует с метакриловой кислотой. Продукты С-алкилирования подвергаются циклизации в циклопента[*b*]тиофеноны [13].



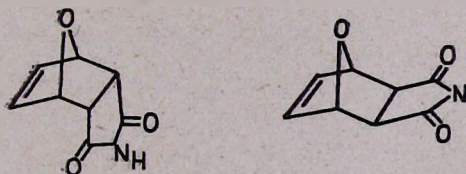
С метилвинилкетонем в присутствии водного SO_2 при 130° тиофен образует 2-(3'-оксобутил)тиофен [11].



Фуран. Соединения ряда фурана реагируют с различными электрофильными олефинами по схеме диенового синтеза или заместительного присоединения. С наиболее активными диенофилами фуран и его производные легко образуют аддукт Дильса-Альдера [14]. Так, при взаимодействии фурана с малеиновым ангидридом в эфире образуется *экзо-цис*-3,6-эндоксо- Δ^4 -тетрагидрофталевый ангидрид [15].



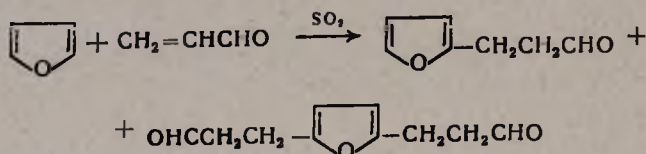
Осуществлено также циклоприсоединение фурана с малеимидом в эфире и воде [16]. Показано, что температура определяет образование *эндо*- или *экзо*-изомерных форм.



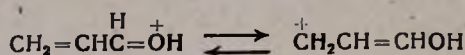
Получены аддукты фурана с малеиновой и фумаровой кислотами и их диэтиловыми эфирами в различных растворителях [17]. Установлено, что фуран и его производные вступают в диеновый синтез с нитроакрилонитрилом и 3-нитроакриловой кислотой [18].

Ранее сообщалось, что фуран (если он не активирован электронодонорными заместителями) и его производные не вступают в диеновый синтез с такими диенофилами как фенилвинилкетон, акролеин, кротонный альдегид [15], акрилонитрил [19]. Позже было найдено [20, 21], что фуран и 2-метилфуран с акрилонитрилом образуют смесь аддуктов, термически неустойчивых. Недавно была осуществлена также реакция фурана с α,β -ненасыщенными соединениями (акрилонитрил, акролеин и др.) в условиях высокого давления в хлористом метиле [22].

Известно также, что в присутствии некоторых катализаторов фуран и его производные взаимодействуют с менее активными диенофилами по типу заместительного присоединения [5]. Так, фуран в присутствии сернистой или водной уксусной кислоты присоединяется к акролеину с образованием 2-фурилпропионового и 2,5-фурилдипропионового альдегидов.

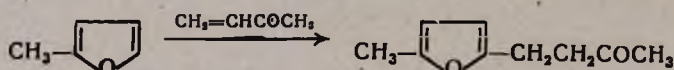


Предполагалось, что механизм этого типа реакции включает электрофильную атаку оксопиевого иона альдегида или кетона на α -углеродный атом гетероцикла с высокой электронной плотностью [11].

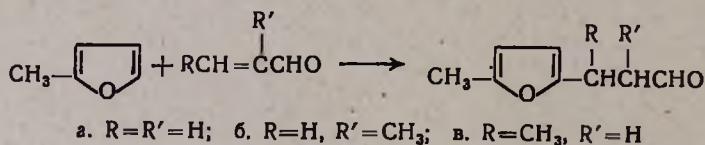


В тех же условиях конденсация фурана с акриловой кислотой не идет.

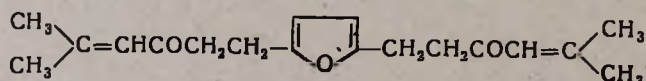
Альдер и Шмидт [23] установили, что в присутствии кислых агентов фуран и его гомологи реагируют с метилвинилкетонам, а также с кротоновым альдегидом по той же схеме.



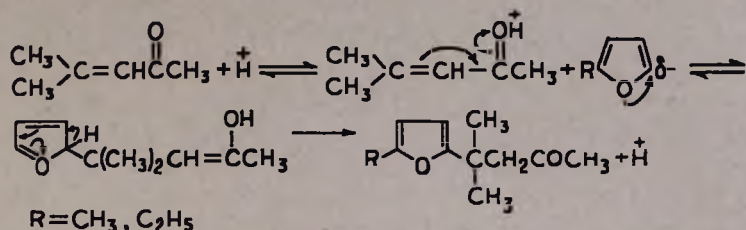
Юрьев с сотр. распространили эту реакцию на другие α,β -непредельные альдегиды [24].



Согласно данным Назарова и Нагибиной [25], фуран и 2-метилфуран при 150° реагируют с β,β -диметилдивинилкетонам только по незамещенной винильной группе.

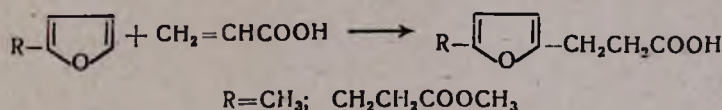


Однако в ряду фурана реакция заместительного присоединения может протекать и за счет диметилвинильной группы [26]. Так, 2-метил- и 2-этилфуран реагируют с окисью мезитила в присутствии серной кислоты с образованием 1,1-диметил-1-(5-метилфурил-2)бутанона-3 и соответственно 1,1-диметил-1-(5-этилфурил-2)бутанона-3 по следующей схеме



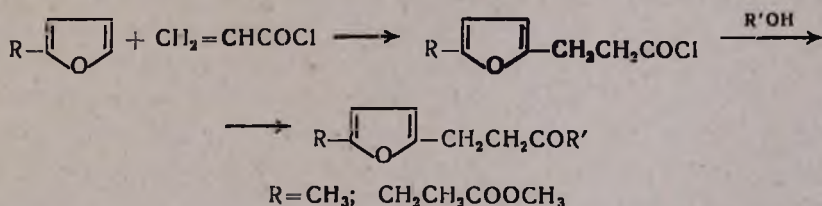
Эта реакция распространена на любые алифатические α,β -непредельные кетоны [27].

Позже было найдено, что 2-метилфуран и 2-(2-карбметоксиэтил)-фуран реагируют при 25° в присутствии серной кислоты и с акриловой кислотой [28].

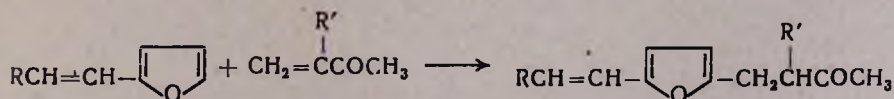


В тех же условиях метакриловая кислота, метиловые эфиры акриловой и метакриловой кислот не реагируют с 2-метилфураном и 2-(2-карбметоксиэтил)фураном.

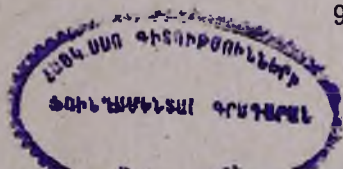
В отличие от эфиров, хлорангидрид акриловой кислоты реагирует даже при охлаждении и в отсутствие катализаторов по двойной связи [29].

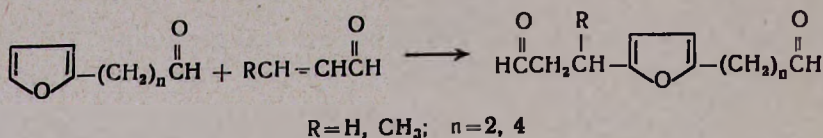
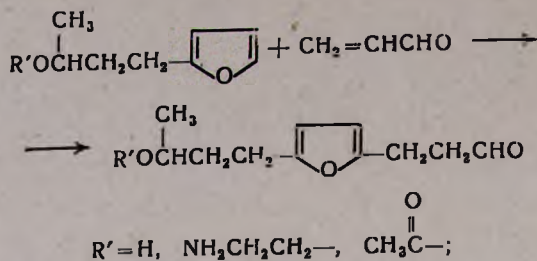


Известно, что 2-винилфуран с малеиновым ангидридом вступает в реакцию диенового синтеза, образуя аддукт—ангидрид 4,5,6,9-тетрагидробензофурандикарбоновой кислоты [30, 31]. С менее активными диенофилами, какими являются α,β -непредельные кетоны, реакция протекает по типу заместительного присоединения [32].



Изучено влияние природы функциональных групп в боковой цепи фурановых соединений на течение реакции заместительного присоединения. Показано, что не сопряженная с фурановым ядром электроотрицательная группа в γ -положении боковой цепи практически не влияет на ход рассматриваемой реакции, в то время как фурфурол, его диацетат, ацетат фурфурилового спирта не взаимодействуют с α,β -непредельными альдегидами и кетонами в кислой среде [39—35].



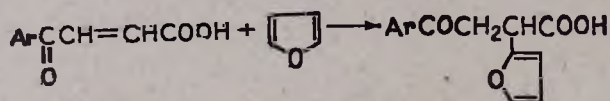


Приведенные литературные данные говорят о том, что введение в ядро фурана электронодонорных групп способствует нуклеофильному присоединению, а электроноакцепторных, как и следовало ожидать,—препятствует реакции.

Очевидно, соотношение реакций диенового синтеза и заместительного присоединения в ряду фурана зависит и от функциональной группы диенофила. Согласно литературным данным, α,β -ненасыщенные альдегиды, кетоны и нитросоединения реагируют с соединениями ряда фурана по схеме заместительного присоединения, а α,β -ненасыщенные нитрилы и эфиры—по схеме диенового синтеза [20].

По схеме диенового синтеза преимущественно реагируют и циклические электрофильные олефины, например, малеиновый ангидрид и имид малеиновой кислоты, а также фумаровая и малеиновая кислоты и их эфиры. Это же направление реакции характерно для дизамещенных олефинов, например, нитроакрилонитрила и нитроакриловой кислоты.

Однако установлено, что β -ароилакриловые кислоты алкилируют фуран в α -положении. При проведении реакции в ледяной уксусной кислоте в присутствии соляной кислоты удалось получить α -(2-фурил)- β -ароилпропионовые кислоты с низкими выходами.



В этих условиях в реакцию с ароилакриловыми кислотами тиофен не вступил [36].

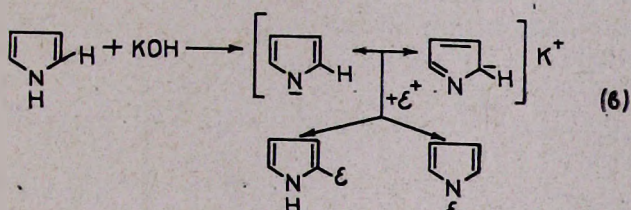
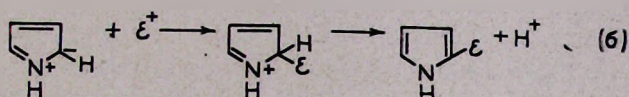
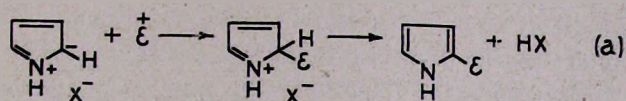
Пиррол. Пирролы с большим трудом вступают в реакции циклоприсоединения. Для них типично нуклеофильное присоединение.

При применении концепции мягких и жестких кислот и оснований к индолу и пирролу становится возможным предсказать преимущественное направление реакции с различными электрофильными реагентами. Поскольку олефины являются мягкими кислотами Льюиса, реакции ак-

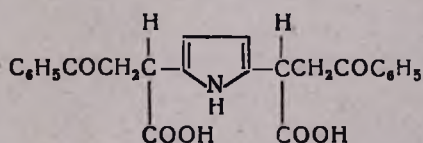
тивированных олефинов с индолом и пирролом приводят к образованию продуктов С-алкилирования (в отсутствие щелочных катализаторов) [37].

Реакции алкилирования пиррола и его производных электрофильными олефилами могут, в принципе, протекать по трем различным механизмам: некаталитическому, кислотно-каталитическому и основно-каталитическому. При первых двух механизмах предполагается атака пиррола или его протонированного иона на конечный атом углерода винильной группы, обедненный электронами. При основном катализе происходит взаимодействие аниона пиррола с электрофильным олефином.

Согласно Трайбсу, реакции пиррола в кислой (а), нейтральной (б) и щелочной (в) средах могут быть изображены следующими уравнениями [38]*:

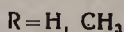


Известно лишь ограниченное количество реакций пиррола и его производных, протекающих в отсутствие катализаторов [39]. Так, пиррол при нагревании в бензоле взаимодействует с β-ароилакриловыми кислотами и их эфирами, образуя дикарбоновую кислоту [40].



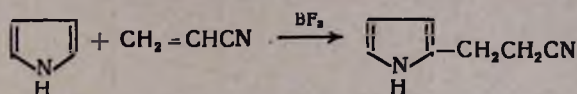
Аналогично по схеме заместительного присоединения реагируют 1- и 2-метилпирролы. Исследовано взаимодействие β-ароилакриловых кислот с дизамещенными и тризамещенными пирролами, которые имеют одно свободное α-положение [41]. Реакцию можно представить схемой, включающей образование промежуточного цвиттерийонного δ-комплекса, стабилизирующегося далее в соответствующую β-ароил-α-замещенную пропионовую кислоту.

* Протонированный по атому азота пиррол образуется лишь в разбавленных кислотах (меньше 0,01 н).



В присутствии бромистоводородной кислоты производные пиррола со свободным α -положением алкилируются метилвинилкетонem, образуя замещенный 3-кетобутилпиррол [46].

C-Алкилирование пирролов электрофильными олефинами осуществлено также в присутствии анионных катализаторов. В присутствии BF_3 акрилонитрил активно реагирует с пирролом и алкилпирролами.

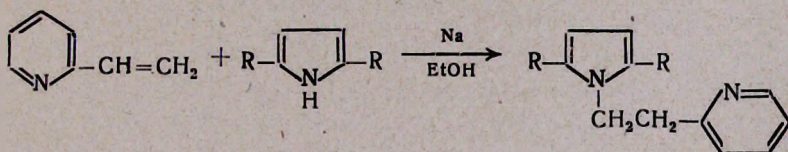


Пирролы, содержащие электроноакцепторные группы, например, карбоксильную, не взаимодействуют с акрилонитрилом, что легко объяснить ее инактивирующим влиянием на α -положение пиррольного ядра. Акриловая кислота и ее эфиры оказались более активными в этой реакции, чем акрилонитрил. Установлено, что реакция идет со всеми пирролами, имеющими свободное α -положение. Трайбс и Михл приводят таблицу, иллюстрирующую зависимость выхода конечного продукта от заместителей в пиррольном ядре и у двойной связи [47].

Таким образом, C-алкилирование ядра пиррола осуществлено как в отсутствие катализаторов, так и в присутствии кислых катализаторов и BF_3 .

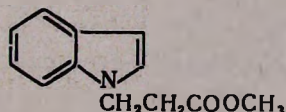
Акрилонитрил в присутствии этилата натрия, как и следовало ожидать, присоединяется по азоту с образованием пирролил-1-пропионитрилов [48].

В присутствии натрия пиррол и 2,5-диметилпиррол пиридэтилируются по азоту. Каталитическое действие этилата натрия также приводит к реакции по NH группе пирролов [49].

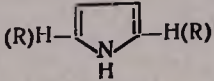
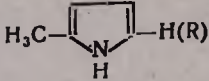
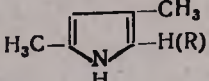
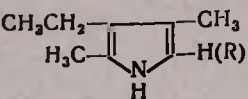
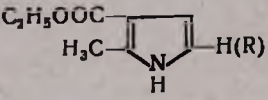
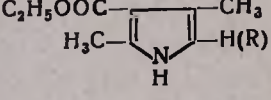
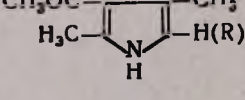
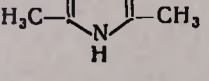
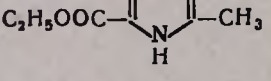
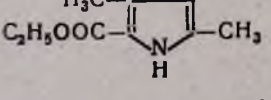
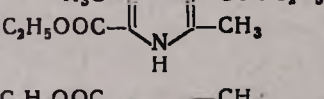
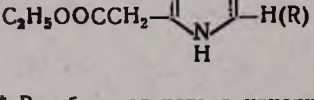


Обобщение вышеприведенных литературных данных позволяет сделать вывод о том, что алкилирование пиррольного ядра в кислой среде и в отсутствие катализаторов приводит к образованию продуктов C-алкилирования. Щелочные реагенты способствуют реакциям N-алкилирования.

Индол. В литературе имеется ряд примеров, иллюстрирующих отношение индола к электрофильным олефинам. Установлено, что катализируемая основаниями конденсация с электрофильными олефинами приводит к образованию N-алкилпроизводных. Так, в бензоле в присутствии едкого кали из индола и акрилонитрила был получен N-(β -цианэтил)-индол [50]. В спиртовом растворе алкоголята калия индол и метакрилат также образуют продукт N-алкилирования.

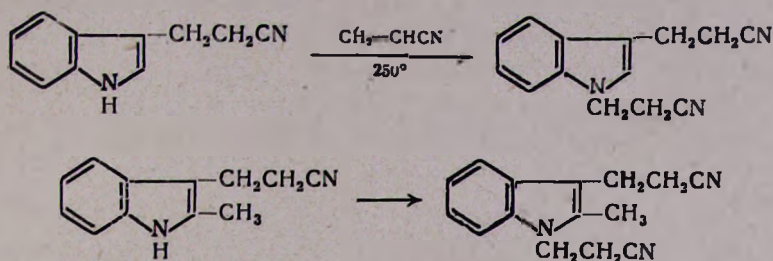


Таблица

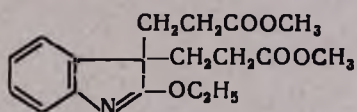
Исходный и конечный продукты реакции*	В ы х о д, %			
	H ₂ C=CH—			
	CN	COOCH ₃	COOC ₂ H ₅	COOH
	0	27	31	
	0		36	
		55		
				
	0	75		85
	0	70	66	73
	0	72	74	73
	0	0	0	
	0	0		
	0	0		
	0	0		
	0			

* R — боковая цепь в конечном продукте.

Гладко идет цианэтилирование в положении 1 и для ряда других индольных соединений. Так из β -(индолил-3)пропионитрила и β -(α -метил-индолил-3)пропионитрила получены динитрилы.

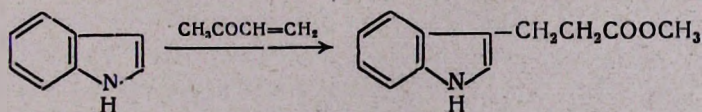


2-Фенилиндол также цианэтилируется по азоту в присутствии гидроокиси триметилбензиламмония [51]. Цианэтированием 2-метилиндола-3-альдегида и индола-3-альдегида были получены N-(β -цианэтил)-2-метилиндола-3-альдегид и N-(β -цианэтил)индола-3-альдегид. Из 2,3-диметилиндола при цианэтировании образуется N-(β -цианэтил)-2,3-диметилиндола [52]. По атому азота реагирует и этиловый эфир (индолил-3) изомасляной кислоты с α -метилакрилонитрилом [53]. В некоторых случаях при алкилировании электрофильными олефинами образуются продукты диалкилирования, например, 1,3-дицианэтирования. Показано, что с метиловым эфиром акриловой кислоты в присутствии *трет*-бутилата калия 2-этоксииндол образует аддукт 1:2 [54].



Образование 1-индолилпропионовой кислоты под действием акрилата натрия при 180° в водном растворе было описано Реппе [55]. Найдено, что в более жестких условиях, например, при 260° , индол и натриевая соль акриловой кислоты реагируют с образованием 3-индолилпропионовой кислоты [56]. Натриевая соль метакриловой кислоты реагирует аналогично с образованием α -метил- β -(индолил-3)пропионовой кислоты.

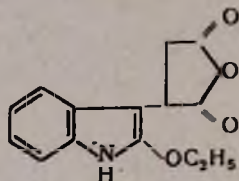
С некоторыми реакционноспособными электрофильными реагентами даже в отсутствие щелочных и кислых катализаторов реакции идут с удовлетворительными выходами. Например, индол взаимодействует с метилвинилкетонем, образуя 1-(индолил-3')бутанон-3 с выходом 22% [57].



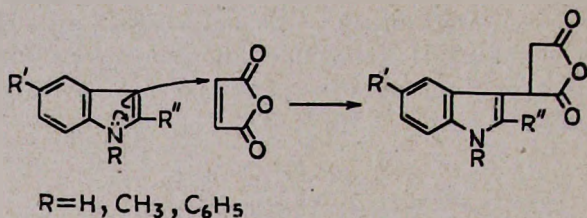
Исследованиями Дильса и Альдера было установлено, что индол, не имеющий заместителей, при взаимодействии с малеиновым ангидридом

дом не образует индолил-3-янтарного ангидрида — вместо ожидаемого ангидрида образуется производное димера индола.

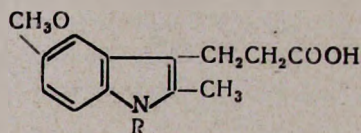
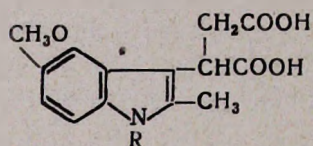
Установлено, что при введении этоксильной группы во второе положение индола третье положение в нем становится более реакционноспособным по отношению к электрофильным реагентам. Так, 2-этоксииндол взаимодействует с ангидридом малеиновой кислоты в диоксане с образованием 2-этокси(индолил-3)янтарного ангидрида [54].



Производные 2-метилиндола, имеющие заместители у азота и метокси группу в положении 5, а также N-алкилзамещенные индолы реагируют с ангидридом малеиновой кислоты с образованием янтарных ангидридов. Интересно отметить, что при наличии двух метильных групп в 1 и 2 положениях выходы наибольшие.

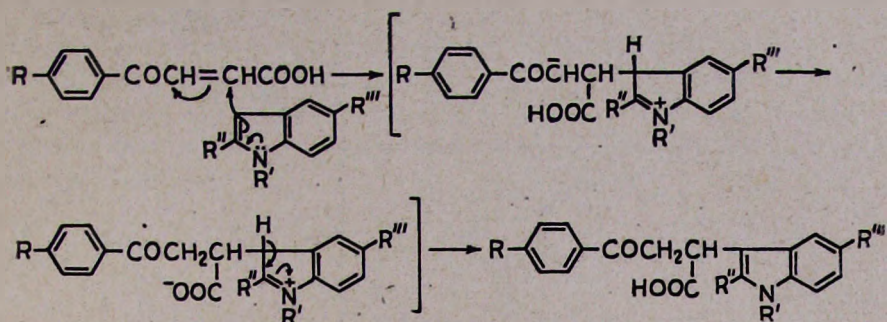


Нагреванием ангидридов с водой получены замещенные индолил-3-пропионовые и -янтарные кислоты. Те же индолил-3-янтарные кислоты были получены сплавлением индолов с малеиновой кислотой при 150° [58].

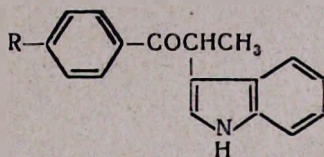
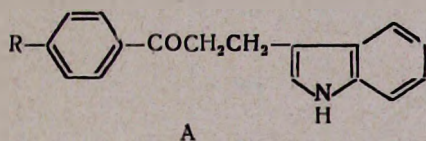


Осуществлено присоединение производных индола к нециклическим γ -непредельным соединениям, β -ароилакриловым кислотам, в которых двойная связь активирована двумя различными электроноакцепторными группами.

Для β -ароилакриловых кислот установлено и теоретически обосновано однозначное направление атаки нуклеофильного реагента с промежуточным образованием карбаниона ацетофенонового типа [59]. Следовательно, при взаимодействии индола и его производных с β -ароилакриловыми кислотами можно было ожидать образования промежуточного цвиттерийонного σ -комплекса, стабилизирующегося далее в соответствующую β -аронл- α -(индолил-3)пропионовую кислоту [60, 61].



Вопрос о месте присоединения енаминов типа индола и пиррола к β -ароилакриловым кислотам был окончательно решен после того, как удалось декарбоксилировать синтезированные β -ароил- α -(индолил-3)-пропионовые кислоты в кетоны [61]. В зависимости от строения исходных кислот строение кетонов можно было представить следующими формулами:



Образование кетонов типа A подтверждено данными спектров ПМР (отсутствие сигнала протонов CH_3 группы и т. д.), что свидетельствует о присоединении индола по α -С атому β -ароилакриловых кислот.

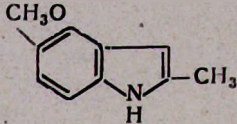
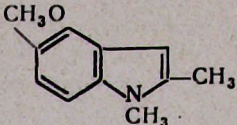
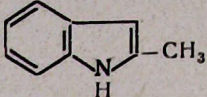
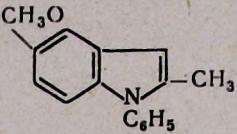
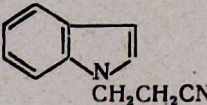
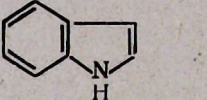
Для сравнительной качественной оценки реакционной способности производных индола в реакции с ароилакриловыми кислотами использован метод ПМР спектроскопии [62].

Согласно данным измерений, имеется определенная зависимость химсдвига β -винильного протона от наличия электронодонорных групп в 2 и 5 положениях индольного ядра. Как и ожидалось, введение 2-метильной группы (III) существенно изменяет величину химсдвига β -винильного протона, смещая его сигнал в сильное поле по сравнению с индолом (VI). Метоксильная группа в положении 5 лишь слегка влияет на величину химсдвига (I), как и электронодонорные группы в положении 1 соединений I, V.

Напротив, 1-фенильная группа смещает сигнал винильного протона в слабое поле (IV).

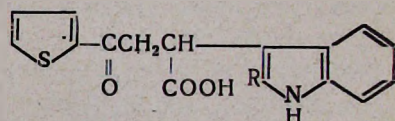
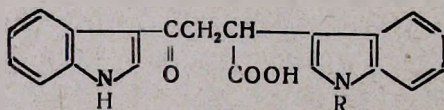
Поскольку реакция индола и некоторых его производных по двойной связи β -бензоилакриловой кислоты идет с удовлетворительными выходами в отсутствие катализаторов, она была использована для сравнения реакционной способности производных индола. Судя по времени, необходимому для завершения реакции, и выходам полученных β -бензоил- α -(индолил-3)пропионовой кислоты и ее производных, производные индола по реакционной способности располагаются в ряд, согласующийся с данными о величинах химсдвигов β -винильного протона.

Таблица

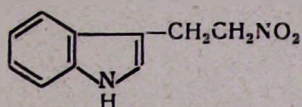
Соединение	Химсдвиг β -H относительно TMS, Гц
I 	357,8
II 	358,5
III 	363,6
IV 	370,5
V 	382,0
VI 	382,4

Данные квантово-химического расчета свидетельствуют о том, что в β -индоил-, фуриил-, теноилакриловых, как и в ароилакриловых кислотах, центром нуклеофильной атаки должен быть α -углеродный атом, индекс свободной валентности которого, коррелирующий с поляризуемостью электронного облака во всех системах, больше, чем у β -углеродного атома, хотя положительный π -электронный заряд больше на β -углеродном атоме [63].

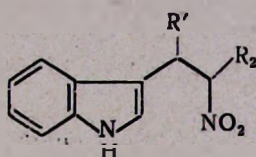
Действительно, на примере реакций β -индоил- и β -теноилакриловых кислот с индолом и его производными было показано, что нуклеофильная атака направлена по α -углеродному атому [64, 65].



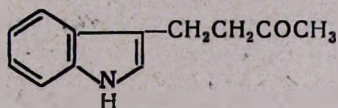
Индол, его производные и производные Гриньяра из них конденсируются с нитроолефинами с образованием продуктов С-алкилирования [66—75]. 3-(2-Нитроэтил)индол был получен с 20% выходом реакцией нитроэтилена с индолом в бензольном растворе. Выход был повышен до 28% при проведении реакции нитроэтилена с индолилмагниеподидом в эфирном растворе.



Была осуществлена также реакция нитропропена, β-нитростирола и метил-β-нитростирола как непосредственно с индолом, так и с реактивом Гриньяра из него; получены замещенные в боковой цепи 3-(2-нитроэтил)индолы [76, 77].

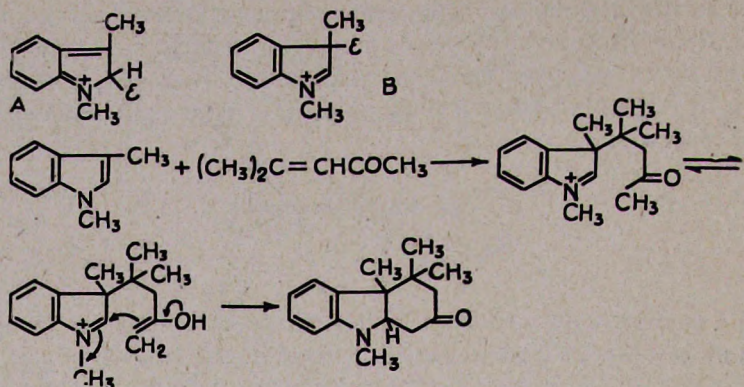


В кислой среде реакции с электрофильными олефинами идут по С₃, если оно оовободно. Так, известно, что индол конденсируется с метилвинилкетонем в уксусной кислоте в присутствии или в отсутствие уксусного ангидрида с образованием 1-(индолил-3)бутанон-3 с высоким выходом 69—75% [75].

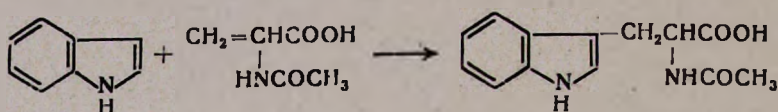


Аналогично реагирует 2-метилиндол, образуя 2'-метил-1-(индолил-3)бутанон-3. Скатола реагирует с метилвинилкетонем только в уксуснокислом растворе в присутствии уксусного ангидрида, образуя 1-(3'-метил-индолил-2')бутанон-3.

Изучалась катализируемая кислотой реакция окиси мезитила с 1,3-диметилиндолом. На примере этой реакции показано, что индолы легко присоединяют электрофильные реагенты даже в тех случаях, когда их β-положение уже замещено. Было установлено, что возникновение промежуточного катиона А при электрофильной атаке 1,3-диметилиндола протонированной окисью мезитила менее вероятно, чем более стабильного катиона В, тем более, что образованием подобного катиона можно легко объяснить структуру конечного продукта [78, 79].

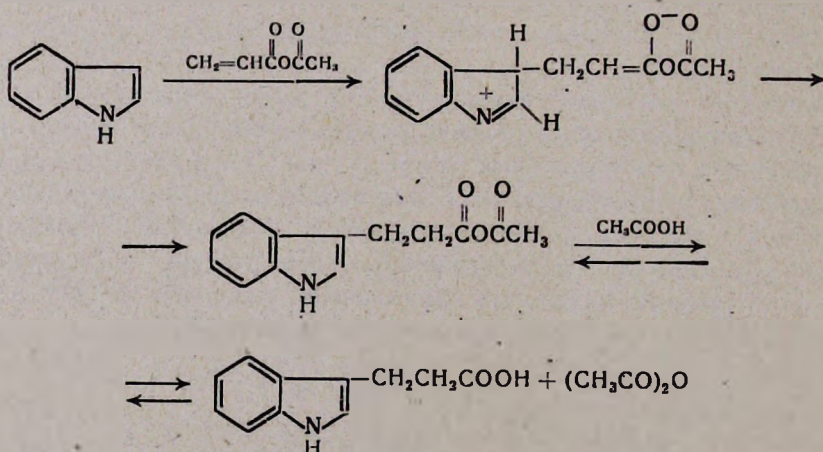


По C_3 индола в среде уксусной кислоты, содержащей уксусный ангидрид, взаимодействует и α -ацетаминоакриловая кислота [80].

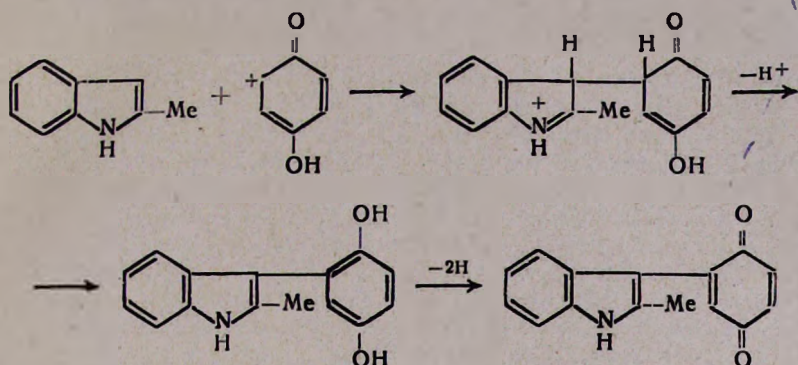


Аналогично алкилируются 2- и 7-метилиндолы. В тех же условиях индолил-2-карбоновая кислота и ее эфиры не реагируют с α -ацетаминоакриловой кислотой.

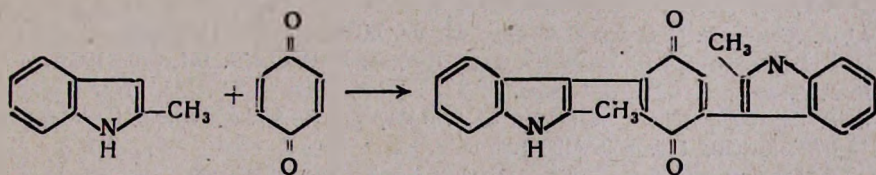
Акрилонитрил в уксусной кислоте в присутствии бората меди образует нитрил 3-индолилпропионовой кислоты [55]. В отсутствие бората меди акрилонитрил и метилакрилат не реагируют с индолом в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Однако конденсацию индола с акриловой кислотой можно осуществить при проведении реакции в уксусном ангидриде. Авторы считают, что смешанный ангидрид или акрилоил-катион, образующийся при его диссоциации, присоединяется по C_3 индола согласно нижеприведенной схеме [81]:



В 1911 г. Моляу и Редлих [82] сообщили, что 2-метилиндо́л и его производные легко реагируют в этаноле с *p*-бензохиноном. Далее было найдено, что реакция катализируется кислотами и является общей для незамещенных в положении 3 индолов, а также *p*- и *o*-бензохинонов, 1,4-нафтохинонов, 1,2-нафтохинонов и ведет к образованию индолил-3-хинонов.



Последние могут в жестких условиях взаимодействовать как с другой молекулой индола, так и с другой молекулой хинона [83, 84]. Так, в кипящей уксусной кислоте 2-метилиндо́л и *p*-бензохиноном образуют аддукт 2:1—симметрично замещенный 2,5-бис(2-метилиндолил-3)-*p*-бензохинон.



3-Замещенные индо́лы, скатол и 2,3-диметилиндо́л реагируют с *p*-бензохиноном в уксусной кислоте при комнатной температуре, образуя аддукт 2:1 [85].

Итак, при сравнении реакционной способности тиофена, фурана и пиррола совершенно ясно прослеживается тенденция фурана к реакции циклоприсоединения. Реакция нуклеофильного присоединения к электрофильным олефинам характерна для пиррола и индола, что согласуется с их большей π -донорностью сравнительно с тиофеном и фураном.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Albert, Heterocyclik Chemistry, The Athlone Press, 1958.
2. Г. Фишер, Г. Орт. Химия пиррола Химтеорет., Л., 1937, т. 1, 494 с.
3. A. H. Corwin, Heterocyclik compounds, Ed. R. C. Elderfield, New York, 1950, v. 1, p. 277.
4. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Реакции и методы исследования органических соединений, Изд. хим. лит., М.—Л., 1952, т. 2, стр. 47.

5. A. P. Dunlop, F. N. Peters, *The furans*. N-Y, 1953, p. 867.
6. Л. Н. Бельский, Изв. АН СССР, ХН, 344 (1975).
7. С. А. Шевелев, Усп. хим., 39, 1773 (1970).
8. А. Ф. Пожарский, ХГС, 1977, 723.
9. В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин, Е. А. Чернышова, В. А. Савушкина, В. З. Анисимова, ДАН СССР, 214, 346 (1974).
10. Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, М. Г. Воронков, ХГС, 1977, 1155.
11. I. D. Webb, G. T. Borchardt, J. Am. Chem. Soc., 73, 752 (1951).
12. H. Kotsuki, S. Kitagawa, H. Nishizawa, T. Tokoroyama, J. Org. Chem., 43, 1471 (1978).
13. T. Freyd, O. Karlsson, Tetrah., 35, 2155 (1979).
14. O. Diels, K. Alder, Chem. Ber., 62, 554 (1929).
15. O. Diels, K. Alder, Ann., 490, 243 (1931).
16. H. Kwart, I. Burchuk, J. Am. Chem. Soc., 74, 3094 (1952).
17. T. A. Eggette, H. Konig, H. O. Hulsman, Tetrah., 29, 2491 (1973).
18. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, Р. А. Иванова, ЖОХ, 33, 3512 (1963).
19. C. H. Eugster, A. Hofmann, Chimia, 15, 518 (1961).
20. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, Р. А. Иванова, Г. Ю. Пек, ХГС, 1965, 5.
21. F. Klenzle, Helv. Chim. Acta, 58, 1186 (1975).
22. W. G. Dauben, H. O. Krabbenhoft, J. Am. Chem. Soc., 98, 1992 (1976).
23. K. Alder, C. H. Schmidt, Ber., 76, 183 (1943).
24. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, А. А. Штейнман, ЖОХ, 33, 1150 (1963).
25. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, Изв. АН СССР, ХН, 1947, 641.
26. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, А. А. Штейнман, В. М. Гуревич, ЖОХ, 30, 411 (1960).
27. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, А. А. Штейнман, В. И. Рыбодов, ЖОХ, 30, 3755 (1960).
28. В. Г. Глуховцев, С. В. Захарова, Изв. АН СССР, ХН, № 5, 945 (1964).
29. В. Г. Глуховцев, С. В. Захарова, Изв. АН СССР, ХН, № 4, 751 (1965).
30. R. Paul, Bull. Soc. Chim. France, 10, 163 (1943).
31. S. Schmidt, Naturwiss., 40, 581 (1953).
32. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, В. М. Гуревич, ЖОХ, 31, 3531 (1961).
33. В. Г. Глуховцев, С. В. Захарова, А. Д. Петров, ДАН СССР, 151, 570 (1963).
34. В. Г. Глуховцев, С. В. Захарова, А. Д. Петров, ДАН СССР, 155, 1111, (1964).
35. В. Г. Глуховцев, Н. И. Шуйкин, С. В. Захарова, Р. А. Караханов, И. Ибрахимов, ДАН СССР, 156, 869 (1964).
36. Г. В. Григорян, С. Г. Агбалин, Арм. хим. ж., 33, 862 (1980).
37. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, С. Б. Булгаревич, Усп. хим., 41, 648 (1972).
38. A. Treibs, G. Fritz, Ann., 611, 162 (1958).
39. A. Treibs, E. Herrman, Ann., 592, 1 (1955).
40. E. Buchta, H. Sehamberger, Ber., 92, 1363 (1959).
41. С. Г. Агбалин, Г. А. Гадоян, Г. В. Григорян, Арм. хим. ж., 27, 673 (1974).
42. W. E. Noland, P. J. Hartman, J. Am. Chem. Soc., 76, 3227 (1954).
43. R. M. Acheson, J. M. Vernon, J. Chem. Soc., 1148 (1962).
44. O. Diels, K. Alder, D. Winter, Ann., 486, 211 (1931).
45. Пат. США, 2640057 (1953); С. А., 48, 4595 (1954).
46. Органические реакции, под ред. И. Ф. Луценко, ИЛ, М., 1963. сб. 10, стр. 261.
47. A. Treibs, K. H. Michl, Ann., 589, 163 (1954).
48. H. Fischer, H. Loewe, Ann., 615, 124 (1958).
49. H. E. Reich, R. Levine, J. Am. Chem. Soc., 77, 4913 (1955).
50. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, В. А. Смит, ЖОХ, 25, 1959 (1955).
51. R. C. Blume, H. G. Lindwall, J. Org. Chem., 10, 255 (1945).
52. C. Y. Almond, F. C. Mann, J. Chem. Soc., 1870 (1952).
53. H. Erdtman, A. Jönsson, Acta Chem. Scand., 8, 119 (1954).
54. H. Plöteninger, D. Wild, Ber., 99, 3063 (1966).
55. W. Reppe, H. Ufer, Germ. pat., 698273 (1940).

56. H. E. Johnson, D. G. Crosby, J. Org. Chem., 23, 2030 (1963).
57. J. Szmuszkowicz, J. Am. Chem. Soc., 79, 2819 (1957).
58. С. Г. Агбалян, Г. В. Григорян, ХГС, 1972, 1525.
59. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, Усп. хим., 36, 1089 (1967).
60. С. Г. Агбалян, Г. В. Григорян, А. А. Джаникян, ХГС, 1974, 1079.
61. Г. В. Григорян, С. Г. Агбалян, ХГС, 1979, 348.
62. С. Г. Агбалян, А. И. Резвухин, Г. В. Григорян, А. А. Степанян, Арм. хим. ж., 26, 1001 (1973).
63. Н. П. Чуркина, Н. П. Гимбарян, Д. А. Бочвар, С. Г. Агбалян, Арм. хим. ж., 30, 370 (1977).
64. С. Г. Агбалян, Г. В. Григорян, А. А. Джаникян, К. Г. Оганесян, Арм. хим. ж., 27, 139 (1974).
65. Г. В. Григорян, С. Г. Агбалян, Арм. хим. ж., 33, 856 (1980).
66. Р. Эльдерфильд, Гетероциклические соединения, ИЛ, М., 1954, т. 3, стр. 357.
67. B. Cardillo, G. Casnati, A. Pochini, A. Ricca, Tetrah., 23, 3771 (1967).
68. G. Casnati, M. Francioni, A. Guareschi, A. Pochini, Tetrah. Lett., 1969, 2485.
69. K. Freter, J. Org. Chem., 37, 2010 (1972).
70. O. Jonemitsu, K. Miysshta, I. Ban, I. Kanaoka, Tetrah., 25, 95 (1969).
71. A. H. Jakson, B. Naidoo, P. Smith, Tetrah., 24, 6119 (1968).
72. В. Е. Голубев, Н. Н. Суворов, ХГС, 759 (1970).
73. K. M. Biswass, A. H. Jakson, Tetrah., 25, 227 (1969).
74. N. Roh, W. Wolff, Ger. Pat., 641597; C. A., 32, 4602 (1938).
75. W. E. Noland, R. F. Lange, J. Am. Chem. Soc., 81, 1203 (1959).
76. W. E. Noland, G. M. Christensen, G. L. Sauer, G. G. S. Dutton, J. Am. Chem. Soc., 77, 456 (1955).
77. J. R. Merchant, K. M. Chhatrwalla, S. S. Salogar, J. R. Patell, Indian J. Chem., 48, 613 (1971).
78. W. E. Noland, D. N. Robinson, Tetrah., 3, 68 (1958).
79. B. Robinson, G. F. Smith, J. Chem. Soc., 4574 (1960).
80. H. R. Snyder, J. A. MacDonald, J. Am. Chem. Soc., 77, 1257 (1957).
81. H. E. Johnson, D. G. Crosby, J. Org. Chem., 25, 569 (1960).
82. R. Möhlau, A. Redlich, Ber., 44, 3605 (1911).
83. J. M. Bruce, J. Chem. Soc., 360 (1960).
84. J. D. Bu Lock, J. Harley-Mason, J. Chem. Soc., 703 (1951).
85. W. E. Noland, F. J. Baude, J. Org. Chem., 31, 3321 (1966).