

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*



**Малай Василий Игоревич**

**Новые ароматические и гетероциклические структуры на основе реакций  
3,5-ди-(*трет*-бутил)-о-бензохинона и его 6-нитропроизводного с арил- и  
алкиламинами**

1.4.3 – органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Ивахненко Евгений Петрович

Ростов-на-Дону

2023

## Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	9
1.1. Взаимодействие нуклеофилов с замещенными <i>o</i> -бензохинонами.....	9
1.1.1. Взаимодействие замещенных <i>o</i> -бензохинонов с алифатическими первичными аминами.....	9
1.1.2. Взаимодействие замещенных <i>o</i> -бензохинонов с алифатическими вторичными аминами.....	19
1.1.3. Взаимодействие замещенных <i>o</i> -бензохинонов с третичными аминами.....	25
1.1.4. Взаимодействие замещенных <i>o</i> -бензохинонов с гидразинами и гидразидами.....	26
1.1.5. Взаимодействие замещенных <i>o</i> -бензохинонов с ароматическими аминами.....	27
1.1.6. Взаимодействие замещенных <i>o</i> -бензохинонов с тиолами, спиртами и фенолами.....	36
1.2. Взаимодействие замещенных <i>o</i> -бензохинонов с метиленактивными соединениями.....	42
1.3. Взаимодействие замещенных <i>o</i> -бензохинонов с непредельными углеводородами и карбонильными соединениями.....	45
1.4. Заключение.....	52
Глава 2. Результаты и их обсуждение.....	53
2.1. Реакция 3,5-ди-( <i>трет</i> -бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с первичными и вторичными аминами.....	53
2.1.1. Нуклеофильное присоединение амина с 1,2 сдвигом <i>трет</i> -бутильной группы.....	53
2.1.2. Реакция 3,5-ди-( <i>трет</i> -бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с вторичными алифатическими аминами.....	63
2.1.3. Образование 3-( <i>трет</i> -бутил)-5-ариламино-6-нитроциклогекса-2,5-диен-1,2-диононов.....	67
2.2. Реакция 3,5-ди-( <i>трет</i> -бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с первичными ароматическими аминами и ацетоном.....	69
2.3. Реакция 3,5-ди-( <i>трет</i> -бутил)-1,2-бензохинона с <i>o</i> -фенилендиамнами.....	78
Глава 3. Экспериментальная часть.....	92

Выводы .....	116
Список сокращений и условных обозначений .....	118
Список литературы .....	120
Приложение .....	139

## Введение

Реакции *орто*-хинонов с аммиаком, алкил- и арил-аминами охватывают широкий спектр интенсивно изучаемых областей химии реакционноспособных промежуточных соединений, используемых для легкой и селективной биофункционализации биологических молекул [1,2], синтеза пяти- и шестичленных N, O-гетероциклов [3,4,5,6,7], *о*-аминофенолов [8] и редокс-активных лигандов термически и светопереключаемых координационных соединений переходных металлов [9,10,11,12]. Два основных пути этих реакций включают нуклеофильную атаку амина по карбонильному углероду, приводящую к хинониминам (основание Шиффа), и присоединение типа Михаэля с образованием аддуктов хинона и амина. Первый путь преобладает в случае обычно используемого 3,5-ди-(*трет*-бутил)-*о*-бензохинона, объемные *трет*-бутильные группы которого стерически блокируют углеродные центры, восприимчивые к присоединению Михаэля. Взаимодействуя через менее затрудненную карбонильную группу с аммиаком [13,14], первичными алкил- и ариламинами [3,4], 3,5-ди(*трет*-бутил)-*о*-бензохинон легко дает продукты конденсации 1:1, соответствующий моноимин и его N-алкил- или N-арилпроизводные. В окислительных условиях эта реакция развивается далее с образованием производных 1Н-феноксазин-1-она и 3Н-феноксазин-3-она. [5,7,13] В отличие от трет-бутилированных производных, в исходном *о*-бензохиноне положения кольца C4 и C5 легкодоступны для присоединения по Михаэлю первичных алифатических и ароматических аминов с образованием 4,5-диамино-1,2-бензохинониминов [15,16,17]. Образование 4-метил-1,2-бензохинона, катализируемого пероксидазой, использовалось для чувствительного анализа при скрининге ферментативного галогенирования [18]. Изомеризованные *о*-бензохиноны, обладающие сопряженной еноновой функциональной группой, также реагируют с различными N-нуклеофилами по пути присоединения типа Михаэля [19].

### **Цель и задачи диссертационной работы:**

- Установление влияния нитрогруппы на механизм реакции экранированного 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с первичными, вторичными, алифатическими аминами и анилинами;
- Синтез и идентификация строения продуктов реакции 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с первичными алкил- и ариламинами образующихся при 1,2-сдвиге *трет*-бутильных групп с образованием производных 3,4-ди-(*трет*-бутил)-5-арил(алкил)амино)-2-гидрокси-6-нитроциклогекса-2,5-диен-1-она;
- Синтез и установление строения производных новой гетероциклической системы 1Н-циклопента[*b*]пиридин-4,5-диона в реакции 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с ариламинами и ацетоном
- Изучение реакции 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона с *о*-фенилендиамином в зависимости от растворителя и соотношения реагентов.
- Установление строения и изучение спектроскопических свойств полученной новой гетероциклической системы 10Н-хиноксалино[3,2,1-*kl*]феноксазин-10-она

### **Объекты и предмет исследования.**

- 3,5-Ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинон, его реакции с первичными, вторичными, алифатическими аминами и анилинами.
- 3,5-Ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинон, его реакции с *о*-фенилендиаминами в зависимости от растворителя, соотношения реагентов;
- Выявление особенностей протекания таких реакций в зависимости от строения нуклеофильного агента (аммиак, амины, *о*-фенилендиамины), определение строения и свойств образующихся соединений;

**Научная новизна и практическая значимость работы** заключается в следующем:

- Показано, что стерически заблокированный путь присоединения по типу Михаэля реакции 3,5-ди-(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона с N-нуклеофилами может быть активирован путем повышения электрофильности хинона;

- Установлено, что взаимодействие 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с аммиаком и аминами протекает с 1,2-сдвигом трет-бутильной группы и приводит к образованию 2-гидрокси-2,5-диенонов и 3,5-диен-1,2-дионов;
- Разработана методика синтеза ранее неизвестных 6-(*трет*-бутил)-4-(ариламино)-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-дионов;
- Найдено, что взаимодействие 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с вторичными алифатическими аминами приводит к сужению цикла хинона по ANRORC механизму.
- Взаимодействием 6-(*трет*-бутил)-4-(ариламино)-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-дионов с ацетоном получены ранее неизвестные 4,5-диоксопроизводные 1Н-циклопента[*b*]пиридинов;
- Предложен простой, одnoreакторный метод трехкомпонентного синтеза этих дионов путем взаимодействия 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с анилином и ацетоном.
- Установлено, что взаимодействие 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона с *о*-фенилендиаминами приводит к образованию широкого спектра продуктов, в зависимости от строения *о*-фенилендиамина, соотношения реагентов и выбранного растворителя;
- Разработана методика синтеза производных 10Н-хиноксалино[3,2,1-*kl*]феноксазин-10-она;
- Установлено, что 10Н-хиноксалино[3,2,1-*kl*]феноксазин-10-оны проявляют окислительные свойства, а в их электронных спектрах поглощения проявляются широкие полосы поглощения в диапазоне 500-850 нм, что перспективно для фотоэлектрических применений;
- Было выяснено, что 12Н-хиноксалино[3,2,1-*kl*]феноксазин-12-он, содержащий сопряженные вицинальные гидроксильную и карбонильную группы, является удобным лигандом для построения комплексов переходных металлов;

**На защиту выносятся** следующие основные результаты:

- Присутствие нитрогруппы в 6 положении молекулы 3,5-ди-(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона приводит к резкому увеличению положительного заряда, в соседнем положении 5, что обеспечивает возможность присоединения аминов по этому положению по Михаэлю с последующим 1,2 сдвигом *трет*-бутильной группы. Взаимодействие 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона со вторичными алифатическими аминами параллельно приводит к сужению цикла по ANRORC механизму.
- Оказалось, что взаимодействие 6-(*трет*-бутил)-4-(ариламино)-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-дионов с ацетоном приводит к образованию 1Н-циклопента[*b*]пиридин-4,5-дионов;
- Взаимодействие 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с анилинами и ацетоном приводит к образованию 1Н-циклопента[*b*]пиридин-4,5-диона;
- Взаимодействие 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона с *о*-фенилендиаминами приводит к образованию широкого спектра продуктов, в зависимости от строения *о*-фенилендиамина, соотношения реагентов и выбранного растворителя;
- Разработана методика синтеза производных 10Н-хиноксалино[3,2,1-*kl*]феноксазин-10-она;
- Изучены редокс-активность и электронные спектры поглощения 10Н-хиноксалино[3,2,1-*kl*]феноксазин-10-онов для фотоэлектрических применений;
- 12Н-Хиноксалино[3,2,1-*kl*]феноксазин-12-он, содержащий сопряженные вицинальные гидроксильные и карбонильные группы, является удобным лигандом для построения бис-комплексов переходных металлов;

**Структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 141 страницах, состоит из введения, трех глав и выводов, содержит 25 рисунков и 7 таблиц. Список цитируемой литературы включает 157 наименований. В главе 1 рассмотрены имеющиеся в литературе сведения о реакционной способности хинонов, механизмах и продуктах нуклеофильных реакций хинонов. Глава 2 содержит

обсуждение полученных результатов по исследованию взаимодействия 3,5-ди-(*трет*-бутил)-о-бензохинона и его 6-нитропроизводного с аммиаком, с первичными, вторичными, алифатическими аминами и анилинами, а так же изучению полученных продуктов. В главе 3 приводится описание методик проведения экспериментов.

## Глава 1. Литературный обзор.

Реакции *o*-бензохинонов с аминами, тиолами, спиртами, карбонильными и метиленактивными соединениями.

### 1.1. Взаимодействие нуклеофилов с замещенными *o*-бензохинонами

В зависимости от строения *o*-бензохинонов первоначальная атака нуклеофилом осуществляется либо в одно из положений кольца **I**, для незамещенных хинонов, либо по наименее экранированной карбонильной группе **II** (Схема 1).

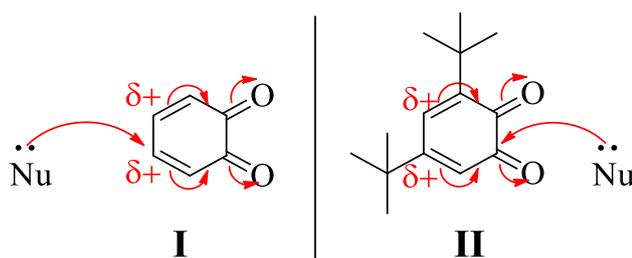


Схема 1

Реакция *o*-бензохинонов с аминами различного строения известна и широко распространена. Интерес к подобным взаимодействиям обусловлен разнообразием получаемых этим способом продуктов. Стоит отметить, что такого рода взаимодействия (*o*-бензохинона с аминами) представляют собой модельную реакцию, описывающую возможные способы модификации белковых молекул через ферментативное окисление фенольной группы молекул тирозина до *o*-бензохинона [1,2].

#### 1.1.1. Взаимодействие замещенных *o*-бензохинонов с алифатическими первичными аминами

Первичная аминогруппа бензиламина [20] и этаноламина [21] реагирует с *o*-бензохиноном **1** с образованием хинонмоноимина **3**, который подвергался спонтанной перегруппировке по сигматропному механизму с образованием основания Шиффа **4**. В случае избытка 3,5-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона **1** (хинон/амин в соотношении 2:1) или в присутствии кислорода воздуха конечным продуктом является бензоксазол **6**, образующийся в результате дегидрирования бензоксазолина **5**, находящегося в равновесии с основанием Шиффа **4** (Схема 2).

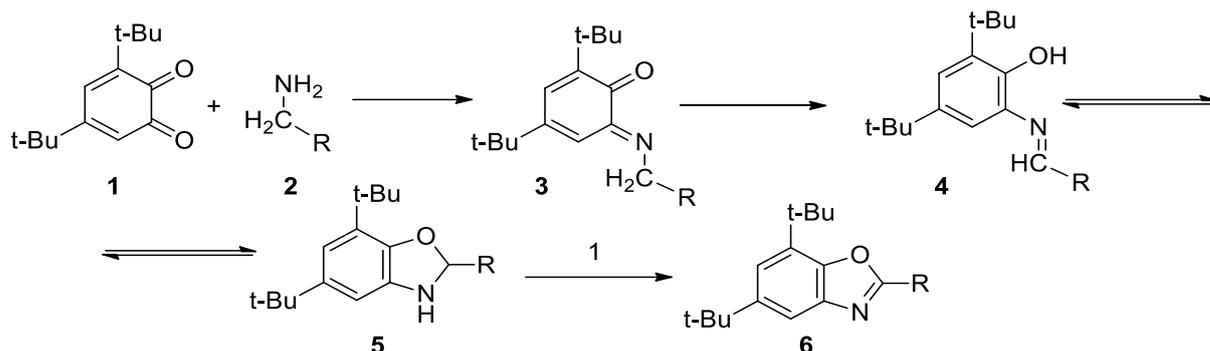


Схема 2

Реакция с этан-1,2-диамином приводит к продуктам более сложного строения. Так в работе [22] был описан N,N-бис(3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксифенил)этан-1,2-диамин **7** (схема 2). В более поздней работе [23] описан результат реакции тех же компонентов в тех же условиях, где получена смесь 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутил-1Н-феноксазин-1-она **8**, аминофенола **9** и 5,5',7,7'-тетра-*трет*-бутил-2,2'-бисбензо[d]оксазола **10** (Схема 3).

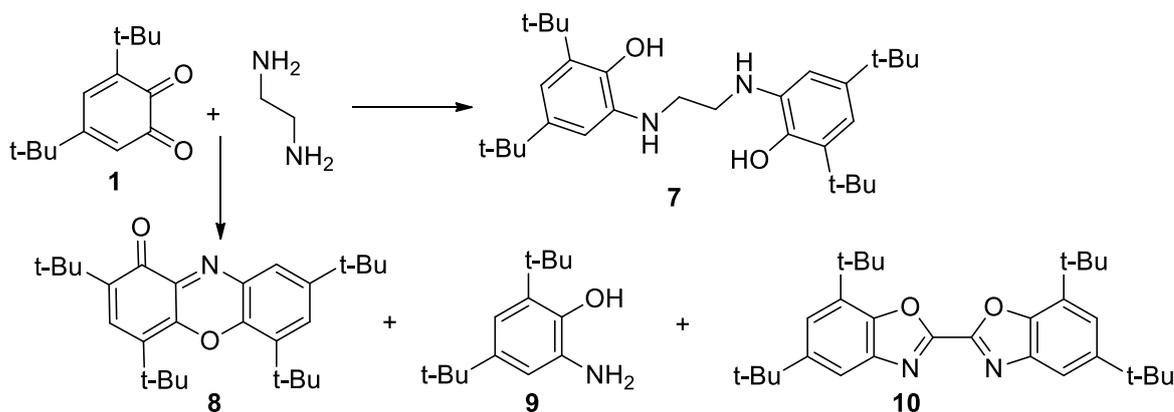


Схема 3

Реакция 4-(2,3,4,9-тетрагидро-1Н-пиридо[3,4-*b*]индол-1-ил)бутан-1-амина **11** с *o*-бензохиноном **1** протекала по более сложному механизму. На первом этапе под действием *o*-бензохинона **1** происходит циклизация с образованием катиона **12**, дальнейшее восстановление которого боргидридом натрия позволяет получить 2,3,6,7,12,12b-гексагидро-1Н-индоло[2,3-*a*]хинолизин-5-иум **13**. Увеличение времени реакции и использование избытка 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона **1** приводит к образованию гетероциклической системы **15** [24] (Схема 4).

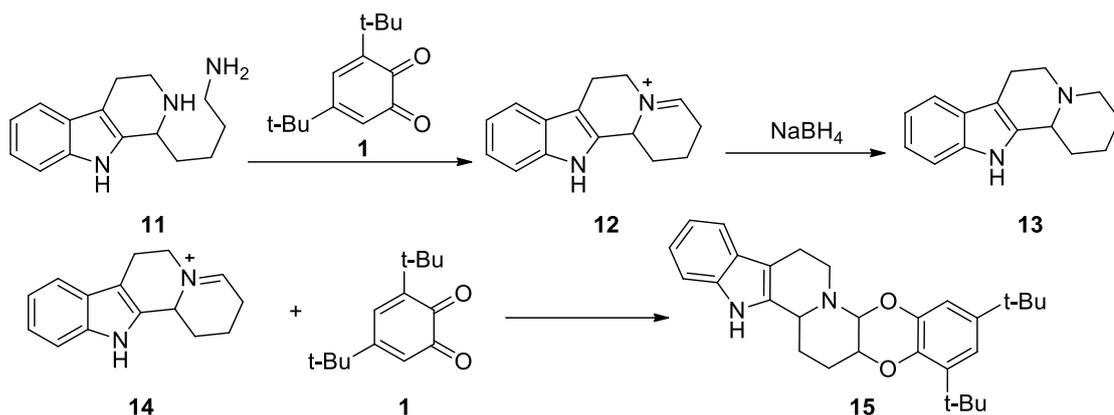


Схема 4

Для первичных аминов, имеющих аминогруппу, связанную с вторичным углеродным атомом, первая стадия реакции с *o*-хиноном **1**, как и в случае аминогруппы, связанной с первичным атомом углерода, приводит к образованию хинонмоноимина **16**, дальнейший гидролиз C=N связи которого образует соответствующий кетон (Схема 5), реакция Кори [20]. Эквимолярное количество амина и *o*-бензохинона **1** реагирует в полярном растворителе (например, этаноле, метанол-трагидрофуран) при комнатной температуре. В качестве побочного продукта образуется интенсивно окрашенный 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутил-1*H*-феноксазин-1-он **8**. Побочные взаимодействия в реакции 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона **1** с 2-амино-4,6-ди-*трет*-бутилфенолом **9** являются следствием разложения промежуточного основания Шиффа, возможно, при окислении кислородом воздуха, поэтому реакцию проводили в инертной атмосфере азота. Примером реакции Кори является реакция 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона **1** с циклопентиламином, циклогексиламином, циклогептиламином и 2-аминобутаном [25].

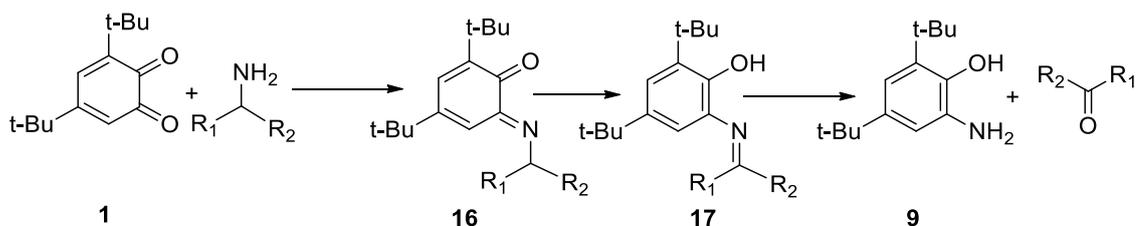


Схема 5

2-амино-4,6-ди-*трет*-бутилфенол **9** получают с хорошим выходом взаимодействием 3,5-ди-*трет*-бутил-о-бензохинона **1** с аммиаком в растворе метилового спирта [27].

В 1969 году Кори и Казуо Ачива описали взаимодействие 3,5-ди-*трет*-бутил-о-бензохинона с алифатическими  $\alpha$ -неразветвленными аминами, рассматривая данное взаимодействие в качестве способа превращения первичных аминов в кетоны. Превращение идет через привычное образование хинонмоноимина **18** с последующей прототропной перегруппировкой в соединение **19**, такая перегруппировка значительно облегчена в этой системе из-за стабильности промежуточного аниона [26] (Схема 6).

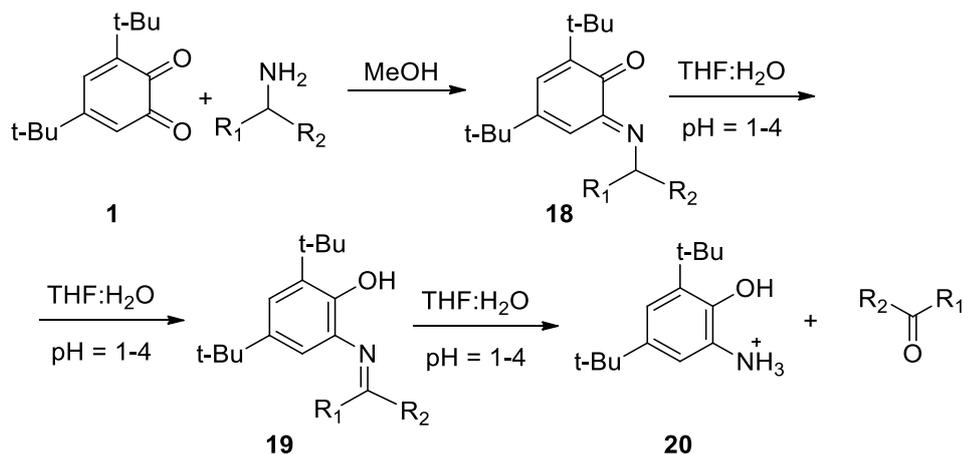


Схема 6

Как оказалось, реакция 1,2,3,4-тетрагидро-2-нафтиламина **21** с о-бензохиноном **1** не приводит к окислительному дезаминированию, а происходит циклоконденсация образующегося основания Шиффа, последующее дегидрирование которого приводит к 8,10-ди-*трет*-бутил-6,12-дигидро-5Н-бензо[а]феноксазину **22** [28] (Схема 7).

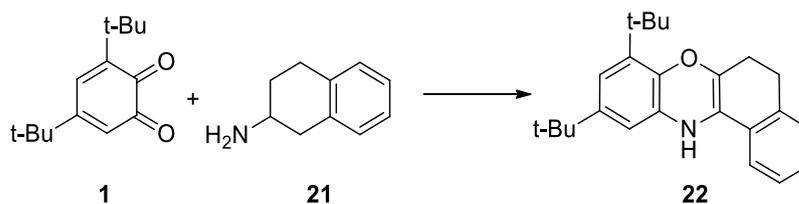


Схема 7

В этой же работе автор описывает продукты реакции *N*-деацетилколхициноидов **23** с *o*-бензохиноном **1**, приводящие к образованию соответствующих феноксазинов **24**, **25** [28] (Схема 8).

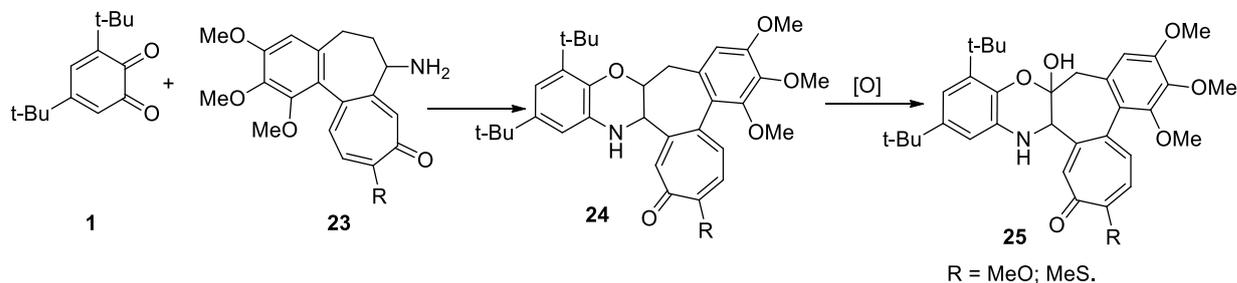


Схема 8

В 2019 году авторами из Оксфордского университета был описан новый одnoreакторный синтез замещенных бензо[1,4]-оксазинов, полученных взаимодействием  $\alpha$ -разветвленных аминов с *o*-бензохиноном **1**. Это превращение протекает через хорошо известную окислительную перегруппировку хинона при начальной конденсации, за которой следует электрофильное замыкание цикла, опосредованное йодом/основанием с образованием оксазинового гетероцикла. Такой подход был использован для широкого ряда производных  $\alpha$ -разветвленных бензиламинов, а их соответствующие продукты бензо[1,4]-оксазины **26** были получены с высокими выходами [6] (Схема 9).

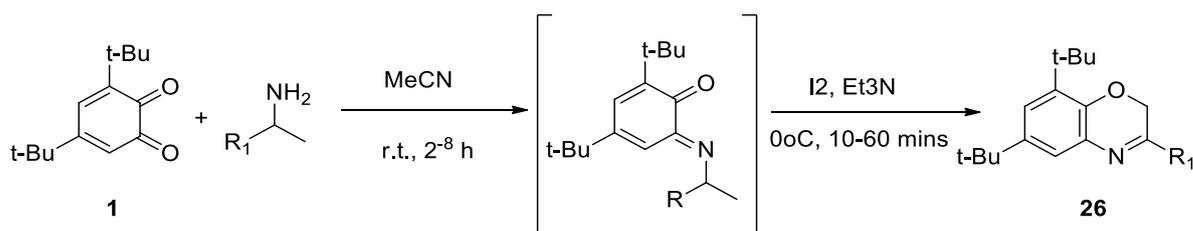


Схема 9

Кроме того, удалось продемонстрировать, что бензо[1,4]оксазиновые продукты могут быть преобразованы в замещенные бензоморфолиновые структуры, для чего бензо[1,4]оксазин **27** подвергался нуклеофильному аллилированию и цианированию. Такой подход позволил получить производные  $\alpha$ -циано **28** и  $\alpha$ -аллила **29** бензоморфолина с высокими выходами [6] (Схема 10).

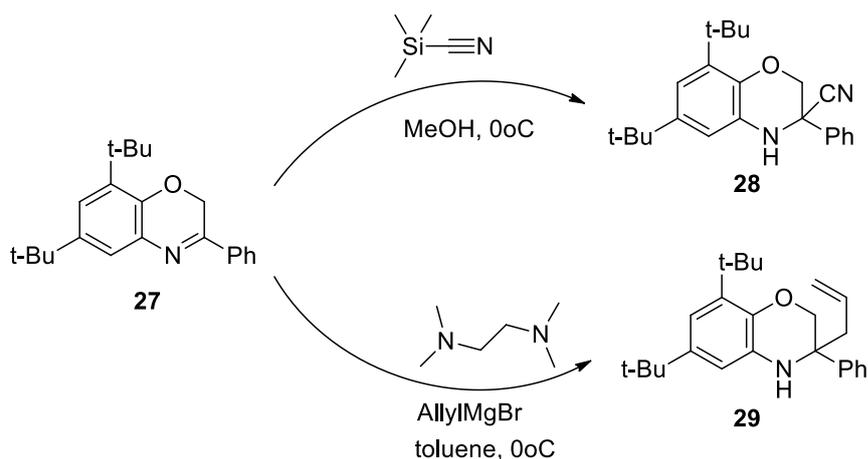


Схема 10

Вицинальные аминспирты реагируют с 3,5-ди-*трет*-бутил-о-бензохиноном **1** с разрывом связи между атомами углерода, несущими аминогруппу и гидроксигруппу. Реакция *L-трео*-2-амино-1-[4-(метилсульфанил)фенил]пропан-1,3-диола **30** и 2-амино-1-фенилпропан-1,3-диола с 3,5-ди-*трет*-бутил-о-бензохиноном **33** в молярном соотношении хинон/аминспирт, 2:1 дают соответствующие бензальдегиды и 2-(гидроксиметил)-5,7-ди-*трет*-бутилбензоксазол **34** [21], который также был получен взаимодействием о-бензохинона **1** с 2-аминоэтан-1-олом) (Схема 11).

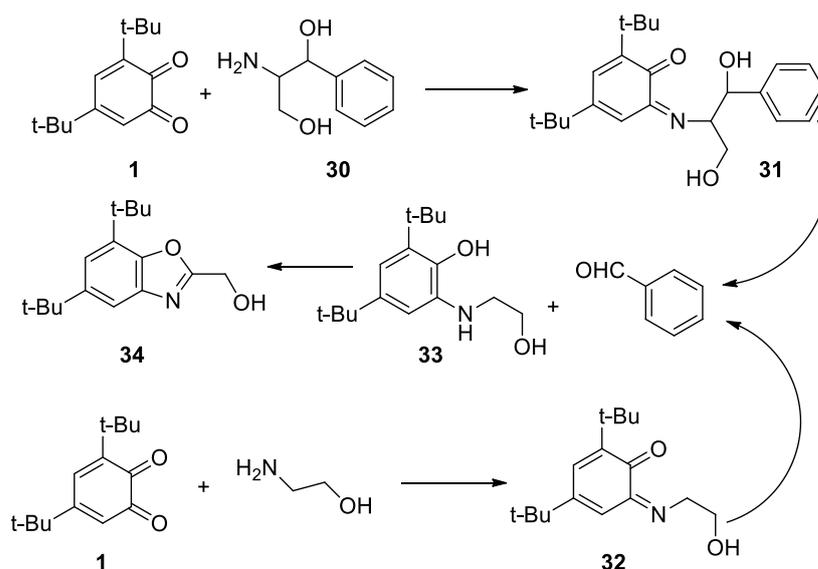


Схема 11

В работе [5] авторы описывают взаимодействие фенилсерина **35** ( $\text{R} = \text{H}$ ) с о-бензохиноном **1**, образующее в качестве продукта соответствующий бензоксазол

**39.** Метилвый эфир фенилсерина **35** ( $R = \text{CH}_3$ ) в свою очередь реагирует с о-бензохиноном **1**, образуя бензоксазол **38** в реакции с разрывом связи С-С, что было показано в работе [21] (Схема 12).

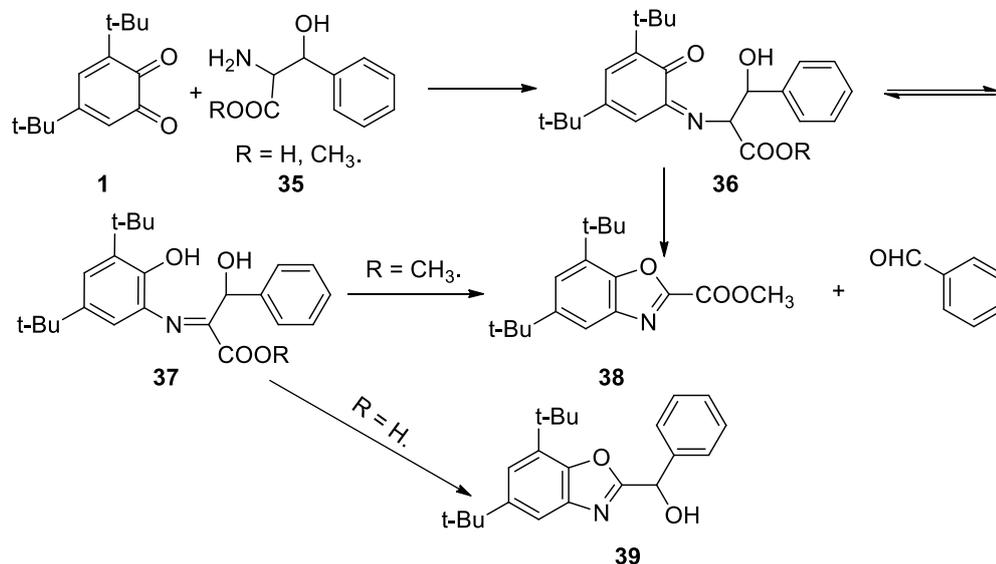


Схема 12

В работе [5] так же была описана реакция дипептидов с N-концевым глицином (Gly-Gly, Gy-Leu, Gly-Тур) **40**, которая приводит к образованию бензоксазолов **43** (Схема 13).

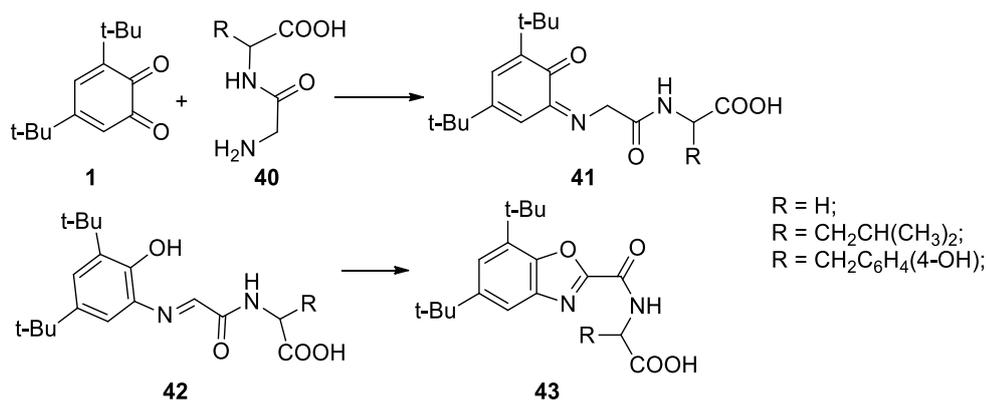


Схема 13

Дипептиды, несущие на N-конце аминокислоты, Ala-Gly, Phe-Phe и Leu-Gly **44**, подвергались окислительному дезаминированию Корри с образованием кетоациламино кислот **47** (Схема 14).

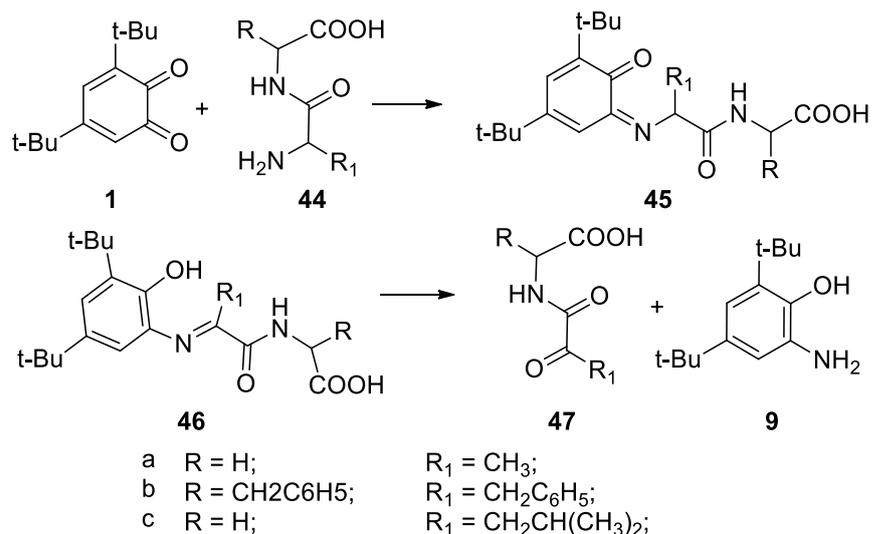


Схема 14

Для установления строения продуктов реакции производные кетоациламино кислот **47** были охарактеризованы через образование 2,4-динитрофенилгидразонов **50** (Схема 15)

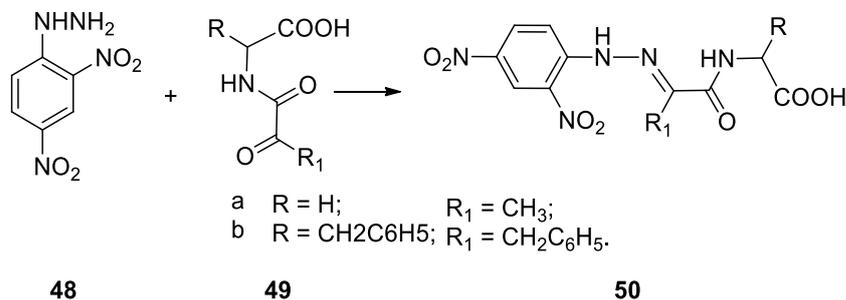


Схема 15

Предварительная биологическая оценка показала, что ряд охарактеризованных в работе производных бензоксазола обладает антимикобактериальной активностью против нетуберкулезных микобактерий, таких как *Mycobacterium kansasii*, выделенных из клинического изолята *Mycobacterium avium*, где изониазид неактивен. Противогрибковые испытания против выбранных штаммов не показали какой-либо значительной активности [5]. Реакция о-бензохинона **1** с аминокислотами, например, аланином, фенилаланином, 2-аминоадипиновой кислотой и с цефамицином С [29], давала продукты, идентичные реакции о-бензохинона **1** с первичными аминогруппами, соединенными с первичным углеродным атомом. Многостадийный механизм

реакции включает ряд последовательных стадий, образование хинонимина **51**, перегруппировку с образованием основания Шиффа **52** и циклизацию в соответствующий бензоксазолин **53** с отщеплением диоксида углерода. Дегидрирование бензоксазолина **53** второй молекулой *o*-бензохинона **1** приводит к образованию 2-замещенного бензоксазола **54** (Схема 16).

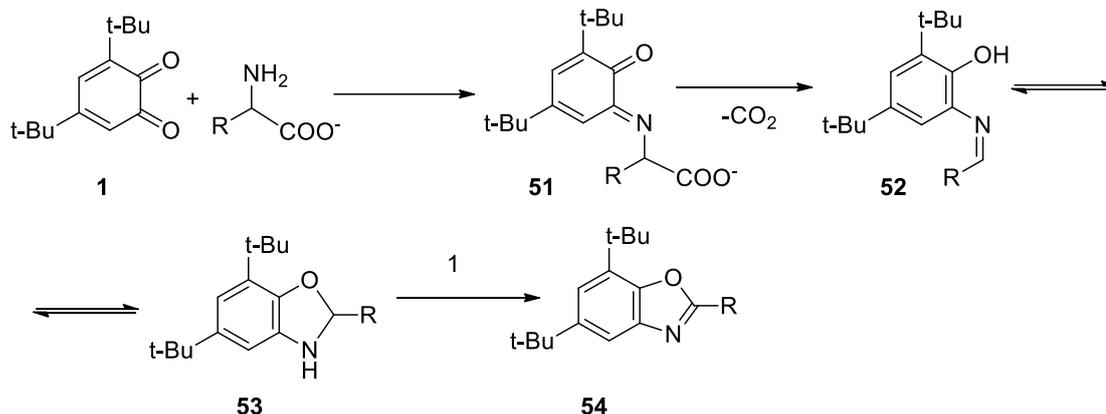


Схема 16

Некоторые дионовые  $\alpha$ -аминокислоты подвергались окислительному дезаминированию до альдегидов в так называемом разложении по Штреккеру. Однако бутан-2,3-дион, циклогексан-1,2-дион, 1,2-нафтохинон, 1,2-бензохинон и 4-*трет*-бутилбензохинон не приводят к подобным продуктам разложения. Реакция лейцинамида с 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном **1** образует 1,4-бензоксазина **57** [30] (Схема 17).

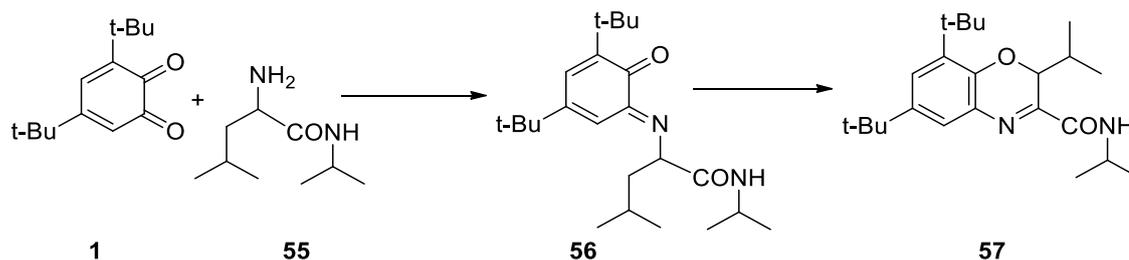


Схема 17

В случае пептидов, имеющих дополнительные реакционноспособные группы, такие как  $\gamma$ -глутамилцистеинилглицин **58**, производные пирокатехина **59** могут образовываться по механизму нуклеофильного присоединения. Тиоловая группа присоединена к положению 6, стерически экранирована *трет*-бутильной группой, и конкурирующие реакции, такие как окисление  $-S-H$  до  $-S-S-$  или реакция

первичной аминогруппы с образованием производного бензоксазола [31] (Схема 18), не протекают.

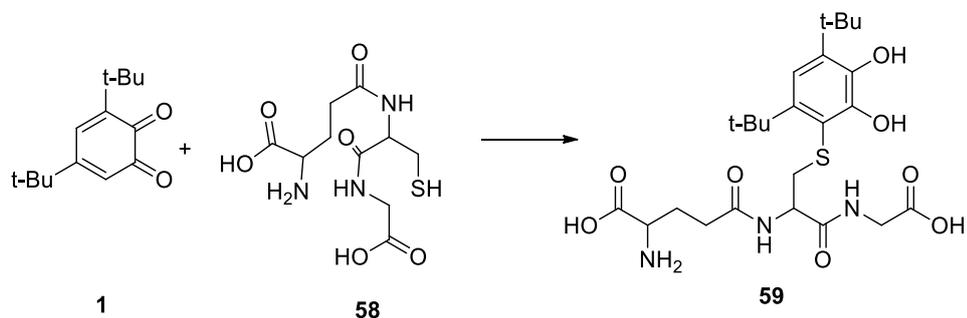


Схема 18

Первичная аминогруппа 1-фенилциклопропиламина **60**, связанная с третичным углеродным атомом, инициирует реакцию нуклеофильного присоединения по незэкранированной карбонильной группе *o*-бензохинона **1**. Реакция протекает с раскрытием циклопропанового кольца хинонимина **61** с последующей рециклизацией, что приводит к смеси продуктов тетрагидробензо[*b*][1,4]оксазефина **63** и 1-азаспиро[4.5]дека-1,7,9-триен-6-она **64** [32] (Схема 19).

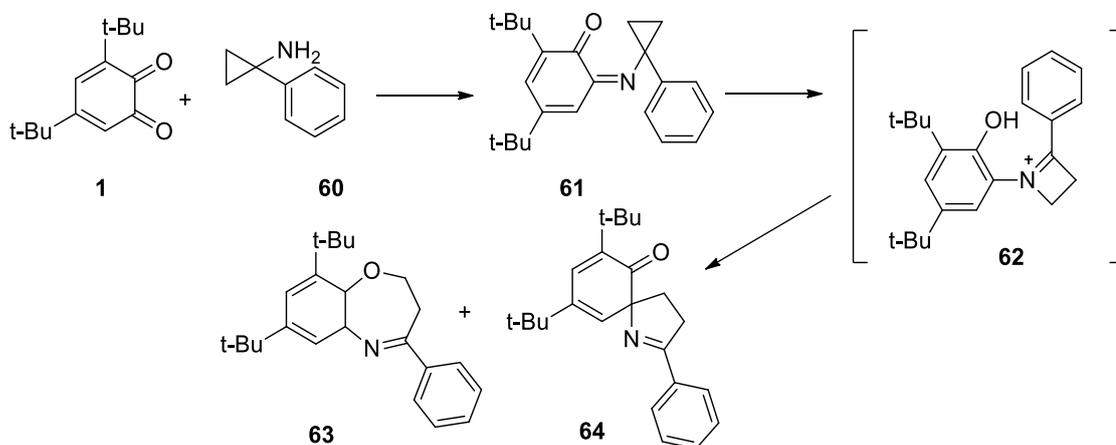


Схема 19

Взаимодействие *o*-бензохинонов с 1-арилэтанаминами **65** протекает достаточно специфично: *o*-бензохинон выполняет роль катализатора в реакции с амином. В описываемой реакции образуется димер **66**, взаимодействие которого с амином **65** приводит к образованию продуктов тримеризации **67** [33] (схема 20).

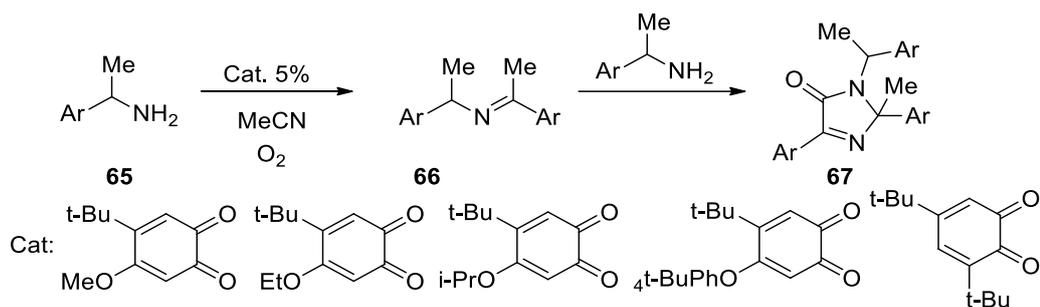


Схема 20

### 1.1.2. Взаимодействие замещенных *o*-бензохинонов с алифатическими вторичными аминами

Взаимодействие вторичных аминов (пиперидин, морфолин, фенилпиперазин, бензилпиперазин) с *o*-бензохиноном **1** протекает подобно реакциям с первичными аминами [21,25,26,29] с образованием *N,N*-дизамещенных *o*-аминофенолов **68**. Так взаимодействие незамещённого пиперазина с *o*-бензохиноном **1** приводит к образованию бис-*o*-аминофенола **69**, который в дальнейшем был использован в качестве четырехкоординированного лиганда [8] (Схема 21).

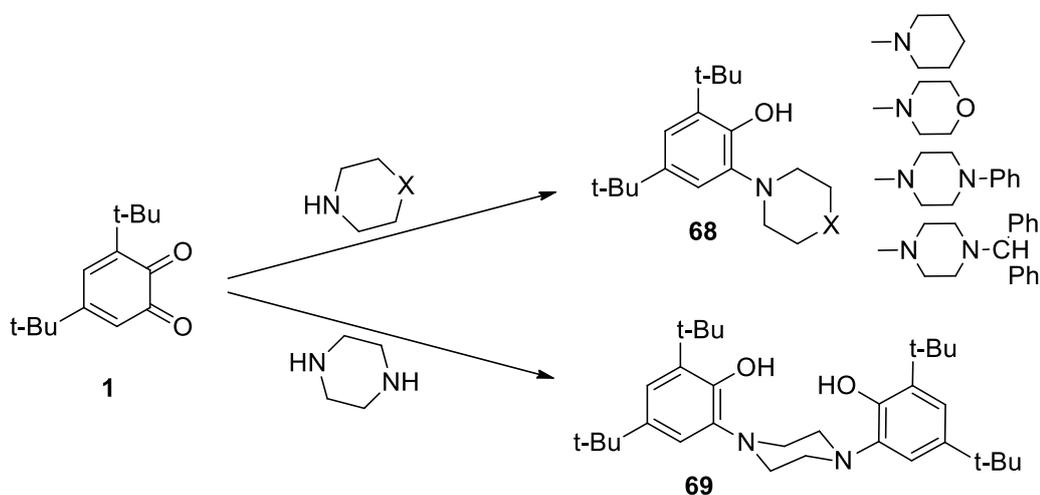


Схема 21

В отличие от взаимодействия вторичных аминов (морфолин, фенилпиперазин, бензилпиперазин) с *o*-бензохиноном **1** (Схема 22), их реакция с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном **70** приводит к получению продуктов присоединения по Михаэлю по 4 положению молекулы *o*-бензохинона **70** с образованием 4-амино-3,6-ди(*трет*-бутил)-*o*-бензохинонов **72** [34]. Подобным образом присоединение вторичных аминов (морфолин, пиперидин, диэтиламин) протекает и в реакции с 3,6-диметил-

*o*-бензохином в присутствии оксида свинца (IV) и при окислении кислородом на медном катализаторе [35]. Взаимодействие незамещённого пиперазина с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохином **70** приводит к образованию бис-*o*-хинонов **74**, такое строение двух координационных центров может позволить применять **74** при синтезе координационных полимеров [34].

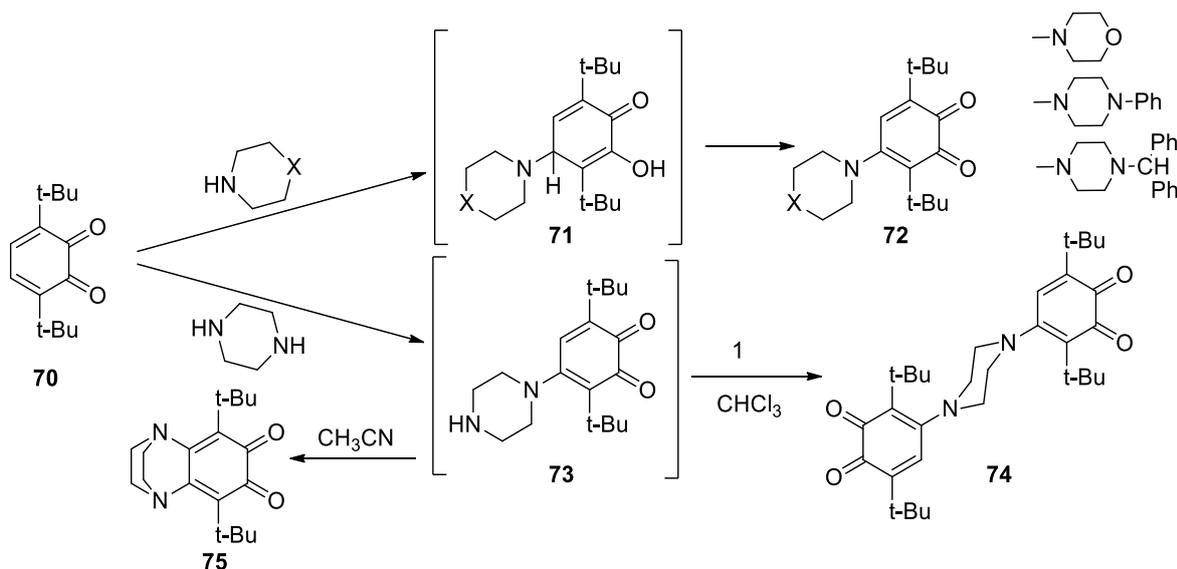


Схема 22

Специфическая реакционная способность 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона **1** в реакциях со вторичными аминами приводит к образованию *N,N*-дизамещенных *o*-аминофенолов, последующая окислительная циклизация которых приводит к соответствующим бензоксазолам **77** [36,37,38]. В зависимости от выбранного пути синтеза, исследователям удалось провести функционализацию 2 и 5-положений пирролидинов **79**, **82** [36,38] а также получить широкий ряд пирролидин-2-онов **85** ( $\gamma$ -лактамы) [37] (Схема 23).

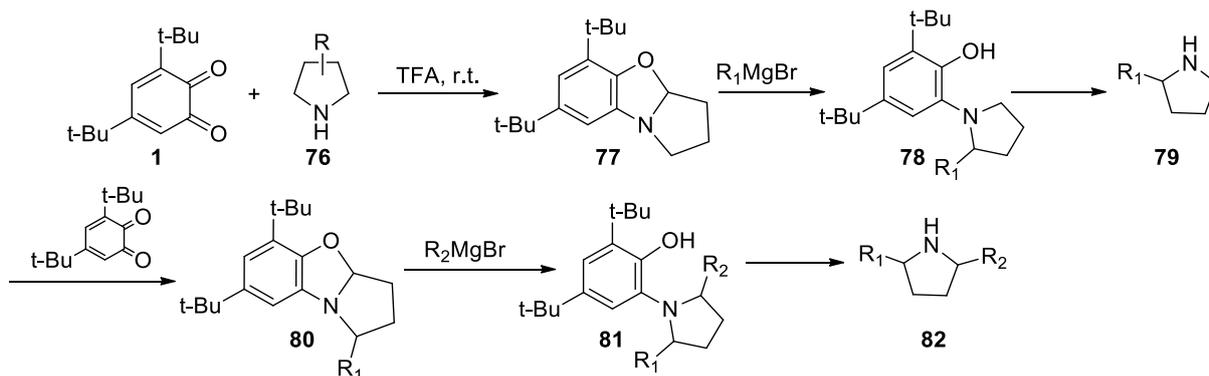


Схема 23

Взаимодействием производных **77** с металлоорганическими соединениями в сочетании с реакцией окислительного деариллирования удалось получить широкий ряд 2-замещенных пирролидинов **79**. При повторном постадийном преобразовании 2-замещенных пирролидинов были также получены 2,5-замещенные пирролидины (Схема 23) [36].

Как было показано в работе [36], внутримолекулярная редокс-нейтральная  $\alpha$ -функционализация 2-замещенного пирролидина была высоко регио- и диастереоселективной. Оказалось, что оба заместителя в  $\alpha$ -положении пирролидинов можно легко варьировать, выбирая соответствующие реактивы Гриньяра.

В более поздней работе авторы описывают способ, позволяющий исключить выделение 2-замещенного пирролидина, на прямую получив бензоксазолы **80**. Такого результата удалось добиться за счет регио- и диастереоселективного окисления связей  $\alpha$ -C-N пирролидинов системой  $I_2/K_2CO_3$ , тем самым уменьшив количество стадий в описанной выше стратегии синтеза несимметричных 2,5-дизамещенных пирролидинов **82** из пирролидинов **76** (Схема 24). ( $\pm$ )-Преуссин и его C(3)-эпимер были синтезированы двумя циклами функционализации коммерчески доступного ( $\pm$ )-Вос-пирролидин-3-ола (девять стадий, общий выход 22%). Такая практическая, адаптируемая стратегия синтеза ( $\pm$ )-преуссина, как утверждается, потенциально применима для быстрого создания комбинаторных библиотек аналогов преуссина [38].

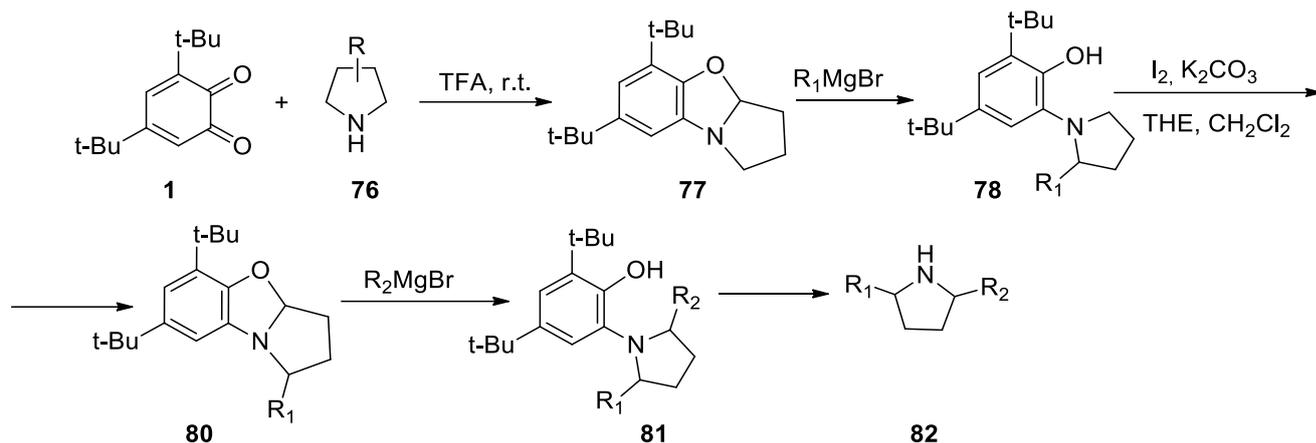


Схема 24

Окисление бензоксазолов **83** с помощью 3,5-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона с последующим отщеплением арильной группы 1-(3,5-ди-*tert*-бутил-2-гидроксифенил)пирролидин-2-онов **84** приводит к образованию пирролидин-2-онов **85**, что обеспечивает высокую эффективность метода для построения комбинаторных библиотек  $\gamma$ -лактамов **85** (Схема 25) [37].

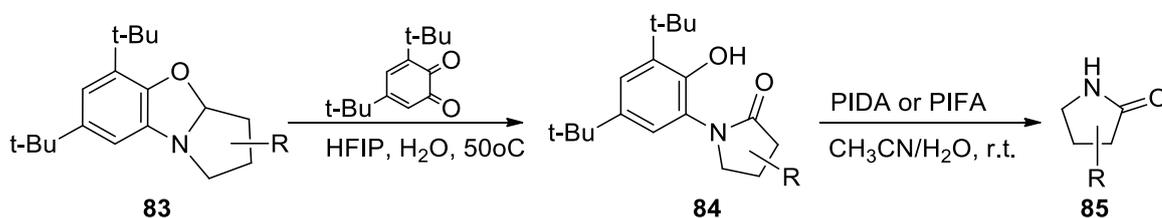


Схема 25

Синтетическая значимость такого метода была продемонстрирована простым синтезом (*S*)-вигабатрина и его аналогов.

Оказалось, что 4-(*tert*-бутил)-5-метоксициклогекса-3,5-диен-1,2-дион реагирует с *N*-фенил замещенными 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинами **86** в качестве катализатора, делая возможным его взаимодействие с водой и образованием 2-фенил-3,4-дигидроизохинолин-1(2H)-она **87** (Схема 26) [39].

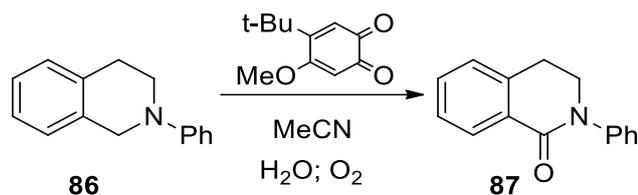


Схема 26

Благодаря каталитическим свойствам 4-(*tert*-бутил)-5-метоксициклогекса-3,5-диен-1,2-диона также удалось ввести заместители в 1 положение N-арил замещенного 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина **88**, в том числе через образование C–C связи, соединения **89**, **90** (Схема 27) [39].

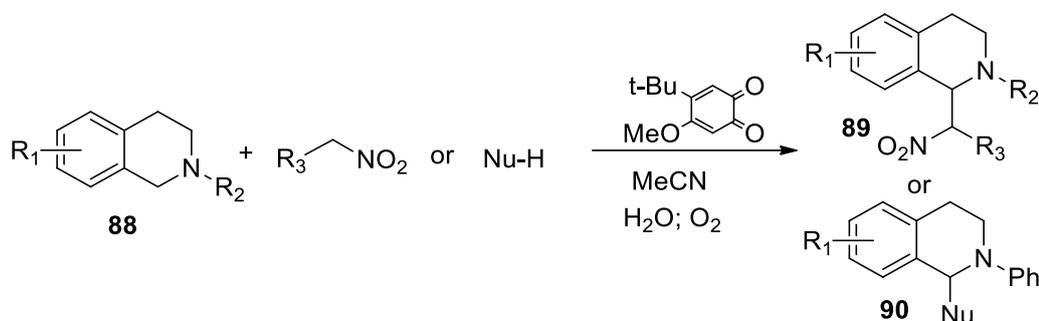


Схема 27

При взаимодействии 4-(*tert*-бутил)-5-метоксициклогекса-3,5-диен-1,2-диона с N-незамещенным 1,2,3,4-тетрагидроизохинолином **91** происходит дегидрирование последнего с образованием 3,4-дигидроизохинолина **92** (Схема 28) [39].

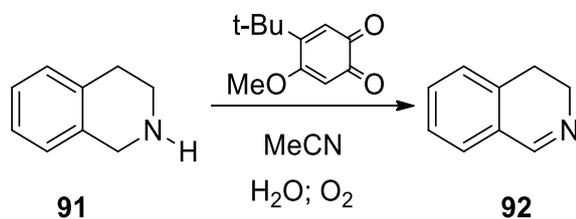


Схема 28

Интересно, что взаимодействие 5-(пиперидин-2-ил)-1,2,3,4-тетрагидропиридина **93** с *o*-бензохиноном **1** не дает реакции восстановления при

[4+2]-циклоприсоединении, образующая 1,2,3,4,4а,10а-гексагидробензо[5,6][1,4]диоксино[2,3-*b*]пиридина **94** [40] (Схема 29).

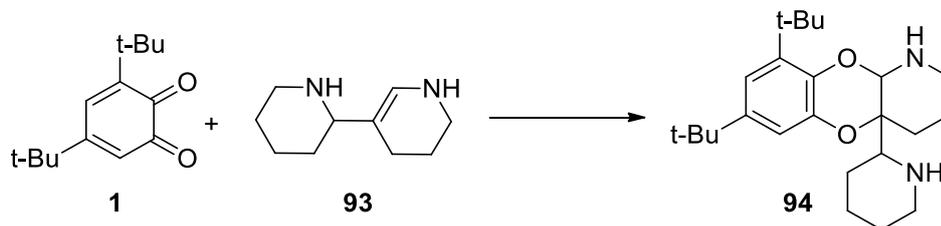


Схема 29

Реакция *o*-бензохнона **1** с 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазолом **95** также приводит к присоединению по двойной связи енамина, а не по вторичной аминогруппе [41] (Схема 30).

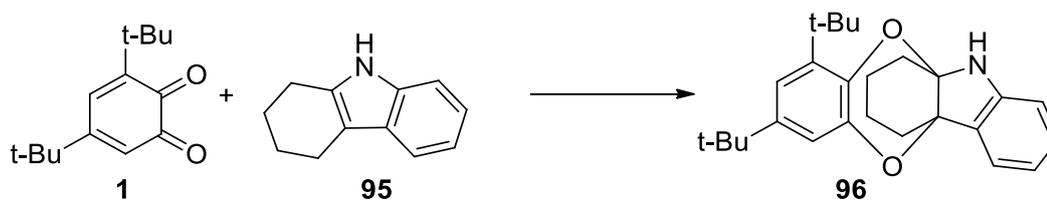


Схема 30

Аналогично *o*-бензохнон **1** реагировал и с 2,5-диметилпирролом **97**, хотя в данном случае реакция проходила по двойной связи ароматического кольца. Таким образом в реакции происходит образование трициклического 6,8-ди-*tert*-бутил-2,9а-диметил-3а,9а-дигидро-3H-[1,4]бензодиоксино[2,3-*b*]пиррола **98** [42] (Схема 31).

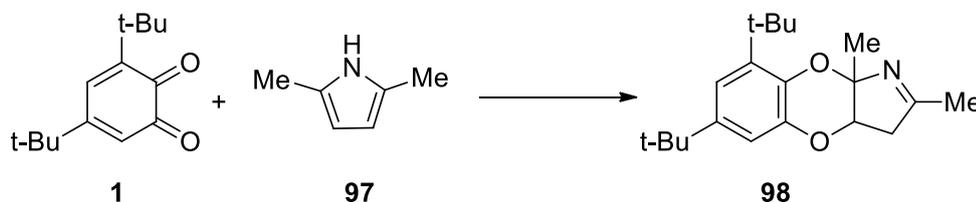


Схема 31

### 1.1.3. Взаимодействие замещенных *o*-бензохинонов с третичными аминами

Принимая в расчет известные работы, третичная аминогруппа на прямую не реагирует с *o*-бензохиноном **1**, но активирует многие превращения в соседние положения. Например, метильная группа 4-бром-*N,N*-диметиланилина **99** реагировала с *o*-бензохиноном **1** с образованием 2-(((4-бромфенил)(метил)амино)метокси)-3,5-ди-*трет*-бутилфенола **100** [43] (Схема 32).

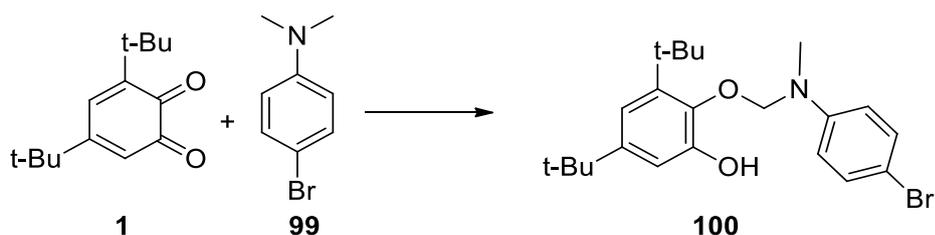


Схема 32

Если аминогруппа находится по соседству с тройной связью, это помогает её электронным парам соединить электроны с двойной связью, по которой происходит присоединение. Например, реакция 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона **1** с 1-(диизопропиламино)-2-фенилацетиленом **101** протекала с присоединением и образованием изомеров **102E** и **102Z** [44] (Схема 33).

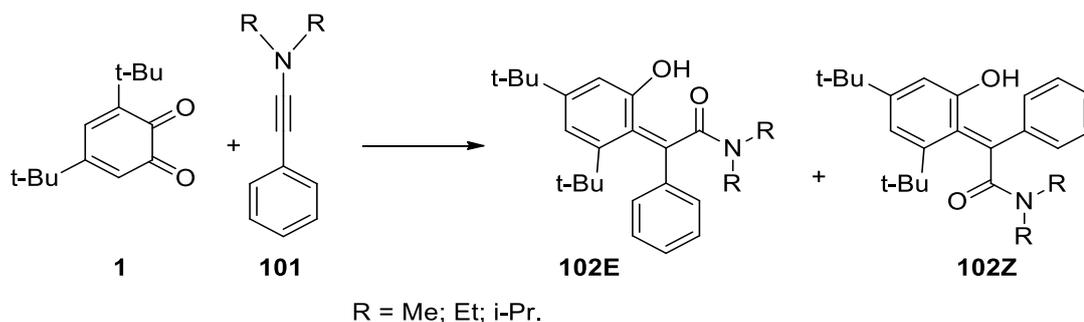


Схема 33

Третичная аминогруппа также часто встречается в сочетании с фосфором. Фосфор участвует в реакции, образуя различные хелаты. Например,  $N^4, N^4, N^6, N^6$ -тетраэтил-1,6а-дигидропирроло[3,4-*d*][1,3,2]диазафосфол-4,6-диамин **103** реагировал с 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном **1** по механизму окислительного присоединения с образованием комплексного аниона **104** [45] (Схема 34). Целый ряд подобных реакций можно найти в литературе [46,47].

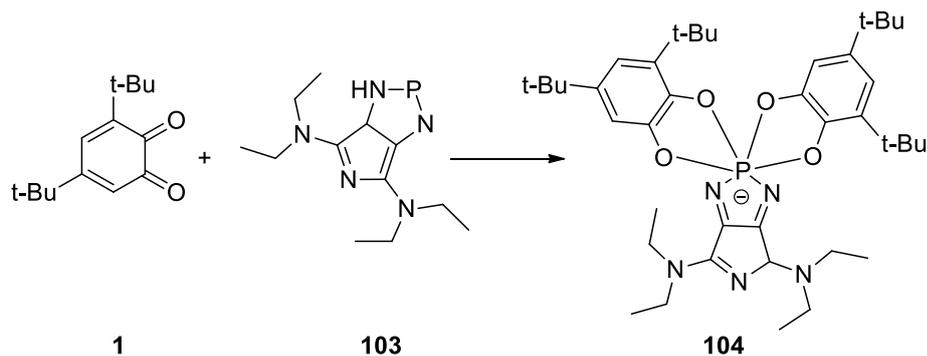


Схема 34

#### 1.1.4. Взаимодействие замещенных *o*-бензохинонов с гидразинами и гидразидами

Сульфоногидразид **105** реагировал с 1-C=O карбонильной группой *o*-бензохинона **1** с образованием тозилгидразона **106** [48,49] (Схема 35).

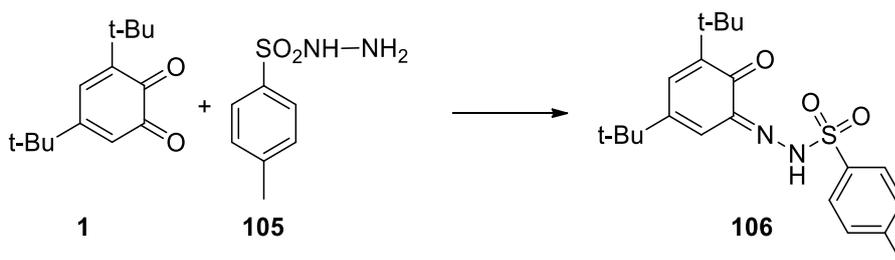


Схема 35

Взаимодействие 3-гидокси-2-нафтогидразда с *o*-бензохиноном **1** как и в случае с сульфоногидразидом **105** приводило к образованию соответствующего гидразона [50].

Гидразид 3-нитробензимида **107** в этаноле взаимодействовал с 3,5-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохиноном азотными группами с образованием бензо[*e*][1,2,4]триазина **108** [51] (Схема 36).

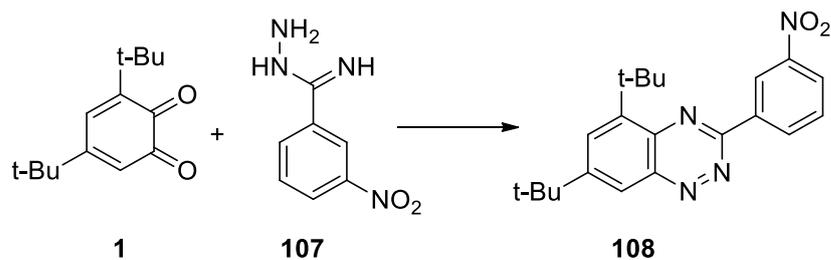


Схема 36

Реакцией 2-гидразино-2-метилпропановой кислоты **109** с *o*-бензохиноном **1** сначала образовывался соответствующий гидразон **110**, который переходил в более стабильный изомер 2-((2,4-ди-*tert*-бутил-6-гидроксициклогекса-2,4-диен-1-ил)дiazенил)-2-метилпропановой кислоты **111** [52] (Схема 37).

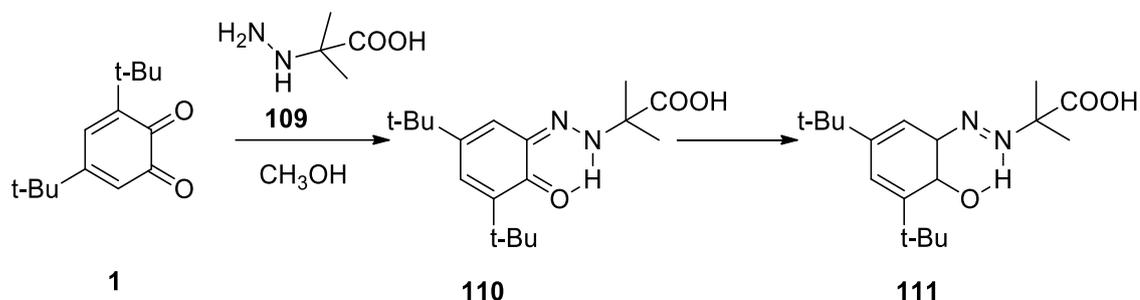


Схема 37

### 1.1.5. Взаимодействие замещенных *o*-бензохинонов с ароматическими аминами

Что касается взаимодействия 3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона **70** с ароматическими аминами, оно проходило подобно реакции с вторичными алифатическими аминами через образование 4-амино-3,6-ди(*tert*-бутил)-*o*-бензохинона [34], однако в случае реакции с ароматическими аминами, продуктом является более стабильный изомер 3,6-ди-*tert*-бутил-2-гидрокси-4-(арилимино)циклогекса-2,5-диена **112** [53] (Схема 38).

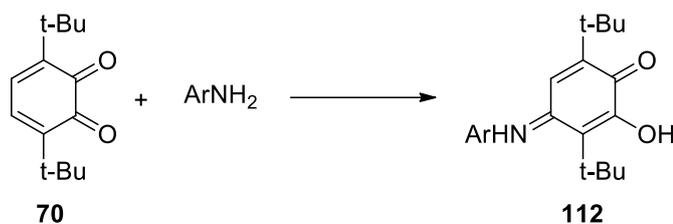


Схема 38

Используя *p*-фенилендиамин **113** и бензидин **116**, предпринимались попытки получить бис-*o*-хиноны, подобно продуктам реакции 3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона **70** с пиперазином [34], однако в результате были получены более стабильные бис-изомеры целевых бис-*o*-хинонов **115**, **118** [53] (Схема 39).

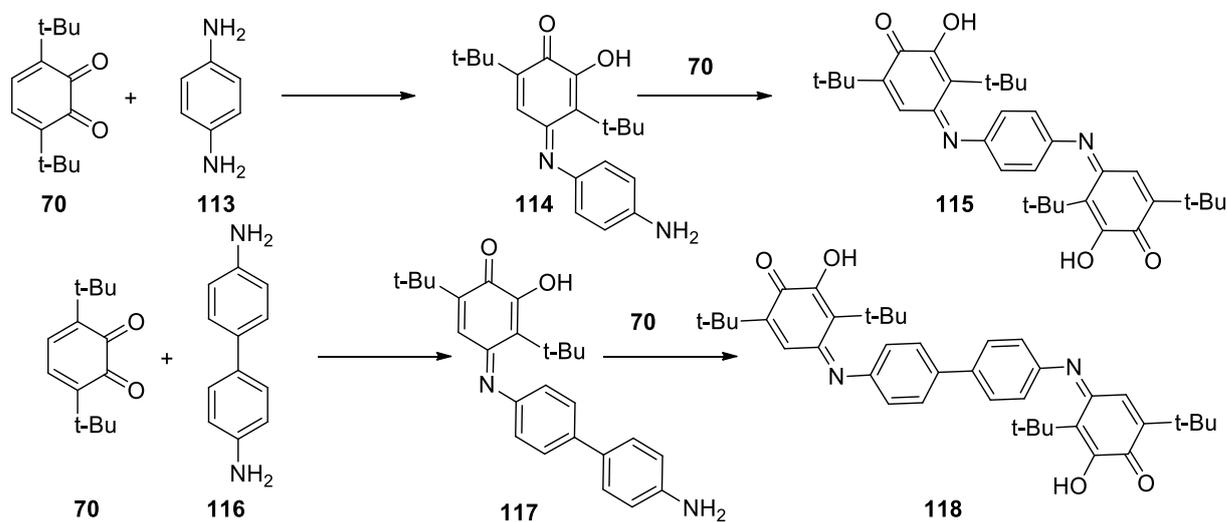


Схема 39

Взаимодействие *o*-бензохинона **1** с 2,6-дизамещенными анилинами приводит к образованию соответствующих хинониминов **119** [54]. Конденсация на первой стадии, как и при взаимодействии с алифатическими аминами, идёт по карбонильной группе в первом положении, а дальнейшая циклизация приводит к образованию замещенных 2,4-ди-*tert*-бутил-10Н-феноксазинов **120** и 7а,8,14а,15,15а,15б-гексилгидро-8,15-этенфеноксазино[3,4-*b*]фенозинов **121** [55] (Схема 40).

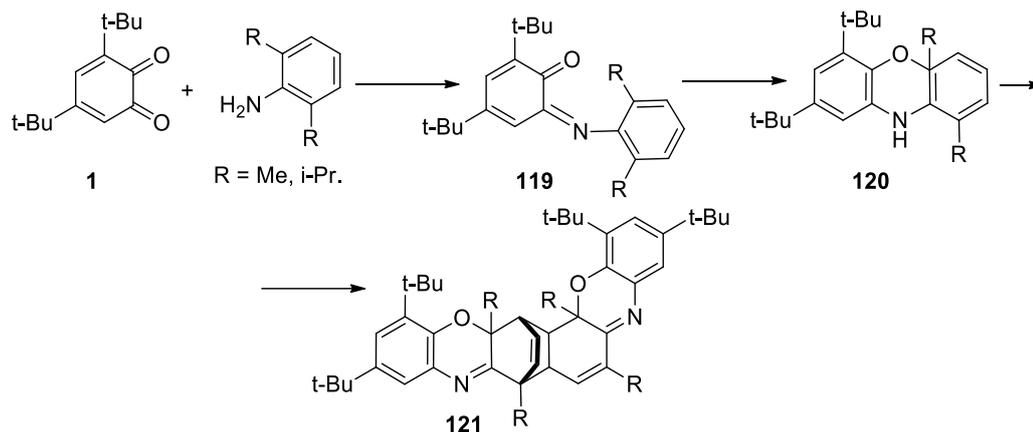


Схема 40

Подобные продукты **121 а** были выделены при аналогичном взаимодействии 3,4,6-триизопропилциклогекса-3,5-диен-1,2-диона с 2,6-дизамещенными анилинами (Схема 41).

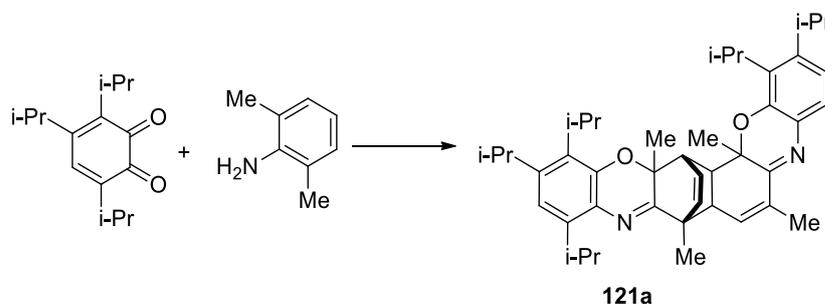


Схема 41

Реакция 2,5-ди-*трет*-бутил-анилина **122** с экранированными о-бензохинонами протекала с образованием феноксазин-радикала **123 а-д**, структура которых подтверждена ЭПР [55], ЯМР [3]. Помимо этого, было доказано образование феноксазинов **123** через хинониминную [3,4] структуру, что дало четкое представление о механизме реакции (Схема 41).

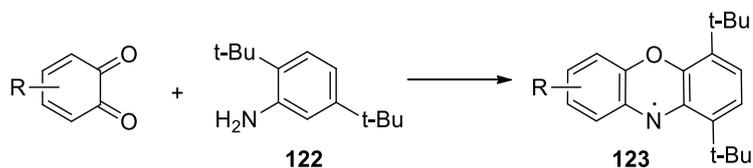


Схема 42

Взаимодействие 3,5-ди-*трет*-бутил-о-бензохинона **1** с *пара*-аминофенолом не останавливается на образовании 6,8-ди-*трет*-бутил-10Н-феноксазин-3-ола **124**, он

окисляется кислородом воздуха до 6,8-ди-*трет*-бутил-3Н-феноксазин-3-она **125** (схема) [57] (схема 43).

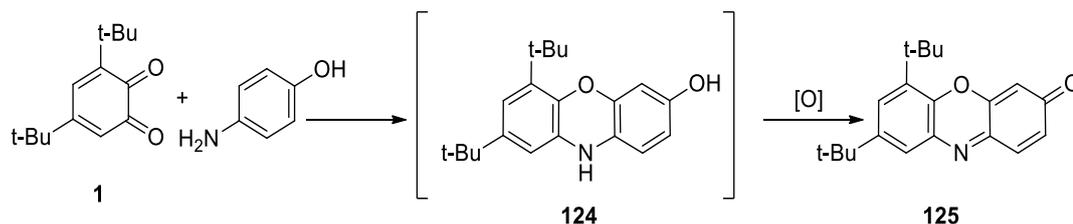


Схема 43

Наличие карбонила в 3 положении феноксазинона **125** позволило модифицировать структуру конденсацией с аминами, в результате чего были получены 6,8-ди-*трет*-бутил-3Н-феноксазин-3-он оксим **126**, N-(6,8-ди-*трет*-бутил-3Н-феноксазин-3-илиден)анилины **127** (Схема 44).

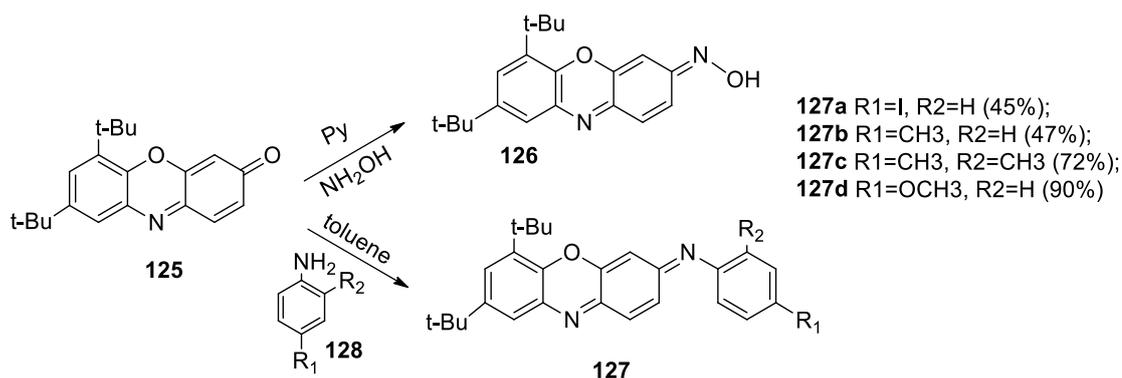


Схема 44

При взаимодействии 6,8-ди-*трет*-бутил-3Н-феноксазин-3-она **124** с *о*-аминофенолами реакция имела дальнейшее развитие с образованием пентациклических структур трифенодиоксазина **129** (Схема 45) [58], а их специфичные люминесцентные свойства и способность образовывать координационные полимеры имеют хорошие перспективы для применения в качестве потенциальных красителей для солнечных батарей третьего поколения (DSSC).

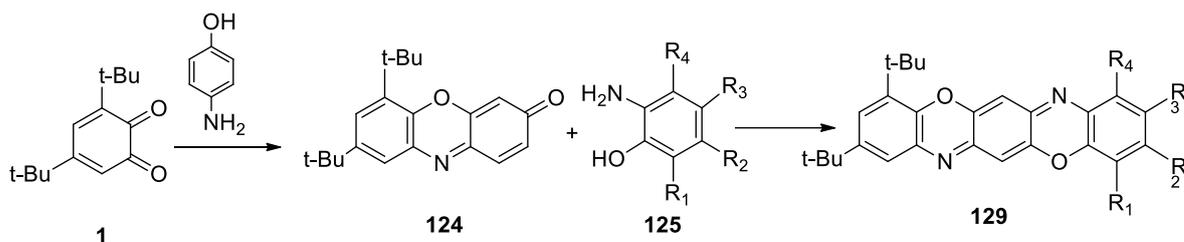


Схема 45

Реакция 3,5-ди-*трет*-бутил-о-бензохинона **1** с *p*-аминобензойной кислотой не заканчивается на стадии образования 10*H*-феноксазин-3-карбоновой кислоты **131**, а протекает далее до образования 6,8-ди-*трет*-бутил-*N*-(4-карбоксифенил)-3-(4-карбоксифенил)имин)-3*H*-феноксазин-2-амин **132**. При использовании толуола реакция останавливается на первой стадии [59] (Схема 46).

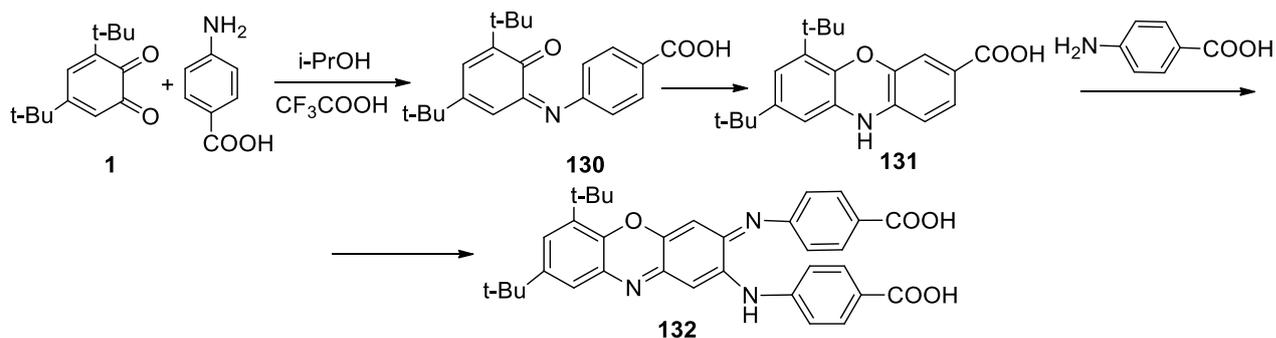


Схема 46

В работе [59] также описывается синтез 6,8-Ди-*трет*-бутил-10*H*-феноксазин-1-карбоновой кислоты **133**, которая была получена реакцией 3,5-ди-*трет*-бутил-о-бензохинона **1** с антралиновой кислотой в спиртовом растворе в присутствии трифторуксусной кислоты (Схема 47).

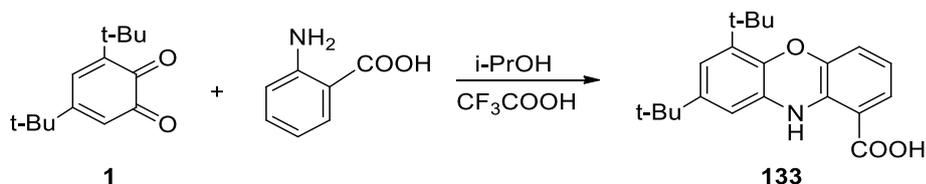


Схема 47

Циклогекса-1,3-диен-5-ин **134** образуется из 2-аминобензойной кислоты, реагируя с 3,5-ди-*трет*-бутил-о-бензохиноном **1** по реакции Дильса-Альдера с

последующим образованием 1,3-ди-*трет*-бутил-1,4-дигидро-1,4-этанонафтален-9,10-диона **135** [60] (Схема 48).

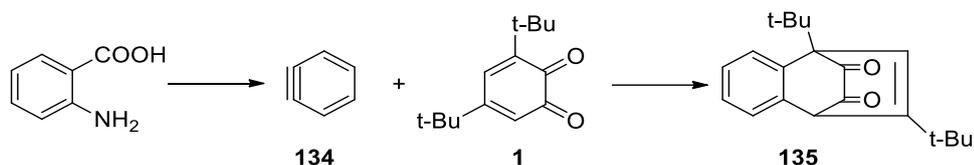


Схема 48

Наличие реакционно способных групп в молекуле, в соседнем положении к аминогруппе, в большинстве случаев приводило к образованию новых, более сложных и интересных гетероциклических систем. Так, например, первичная аминогруппа 2-амино-4,6-ди-*трет*-бутилфенола **9** реагировала с  $1C=O$  карбонильной группой 3,5-ди-*трет*-бутил-о-бензохинона **1** в этаноле в присутствии пиридина с образованием хинонимина в качестве первичного продукта [61]. В следующих реакциях образовывался 1-гидрокси-2,4,6,8-тетра-*трет*-бутилфеноксазин-10-ил-радикал, который при поступлении воздуха дает синий 2,4,6,8-тетра-*трет*-бутилфеноксазин-1-он **8** в качестве конечного продукта [62,63] (Схема 49). Такой же продукт образуется при окислении воздухом 2-амино-4,6-ди-*трет*-бутилфенола [64] и реакцией смеси 3,5-ди-*трет*-бутил-о-бензохинона **1** и 3,5-ди-*трет*-бутилбензол-1,2-диола с 25%-ным водным раствором аммиака [65].

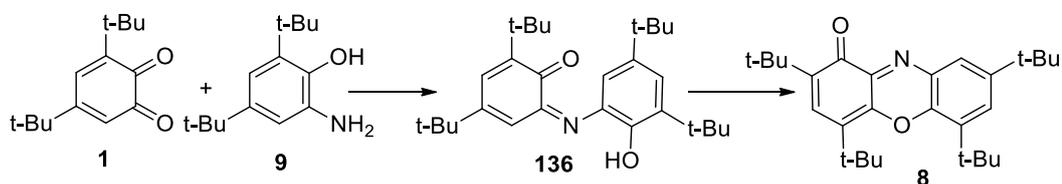


Схема 49

2-Аминобензол-1-тиол **137** реагировал с о-бензохиноном **1** аналогично  $\gamma$ -глутамилцистеинилглицину предпочтительно атакой SH-группой в положение 6 о-бензохинона **1** с образованием 3-((2-аминофенил)тио)-4,6-ди-*трет*-бутилбензол-1,2-диола **138**. В присутствии избытка 2-аминобензол-1-тиола и  $FeCl_3$  и увеличении

времени реакции образовывался линейный пятиядерный хиноидный продукт **139** [66] (Схема 50).

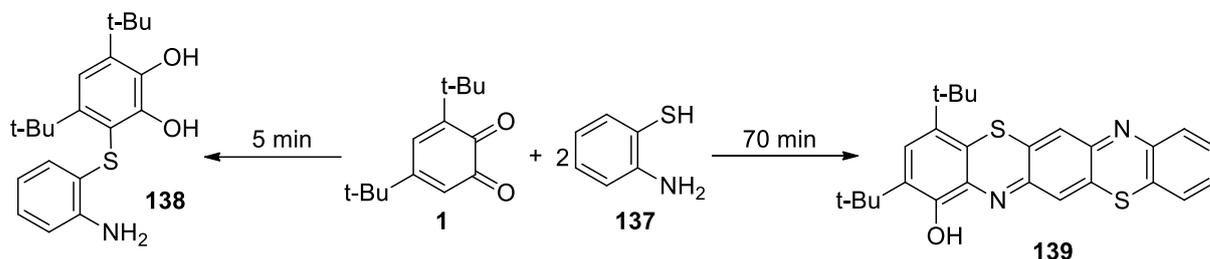


Схема 50

Взаимодействие производных феназин-2,3-диамина **141** с *o*-бензохиноном **140** приводило к образованию молекулы, содержащей в своей структуре хиноксалино[2,3-*b*]феназиновый фрагмент **142**. Выход продукта при этом составлял до 71% (Схема 51).

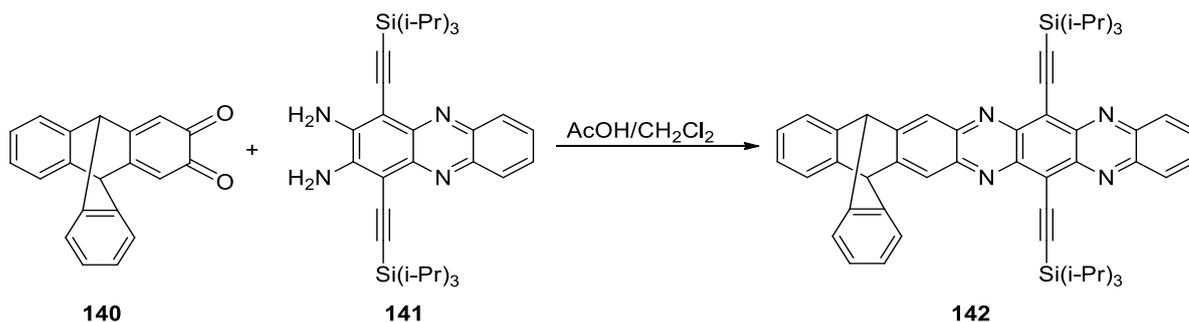


Схема 51

Использование в качестве *o*-фенилендиамина бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-5,6-диамина **143** позволило получить молекулу с [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*b*]феназиновым фрагментом **144**, при восстановлении тиадиазольного цикла которой удалось дополнительно высвободить *o*-фенилендиаминовый фрагмент. Такая методика была успешно применена для последующего присоединения *o*-бензохинонов, таким образом модифицировав и без того сложную гетероциклическую систему (Схема 52) [67].

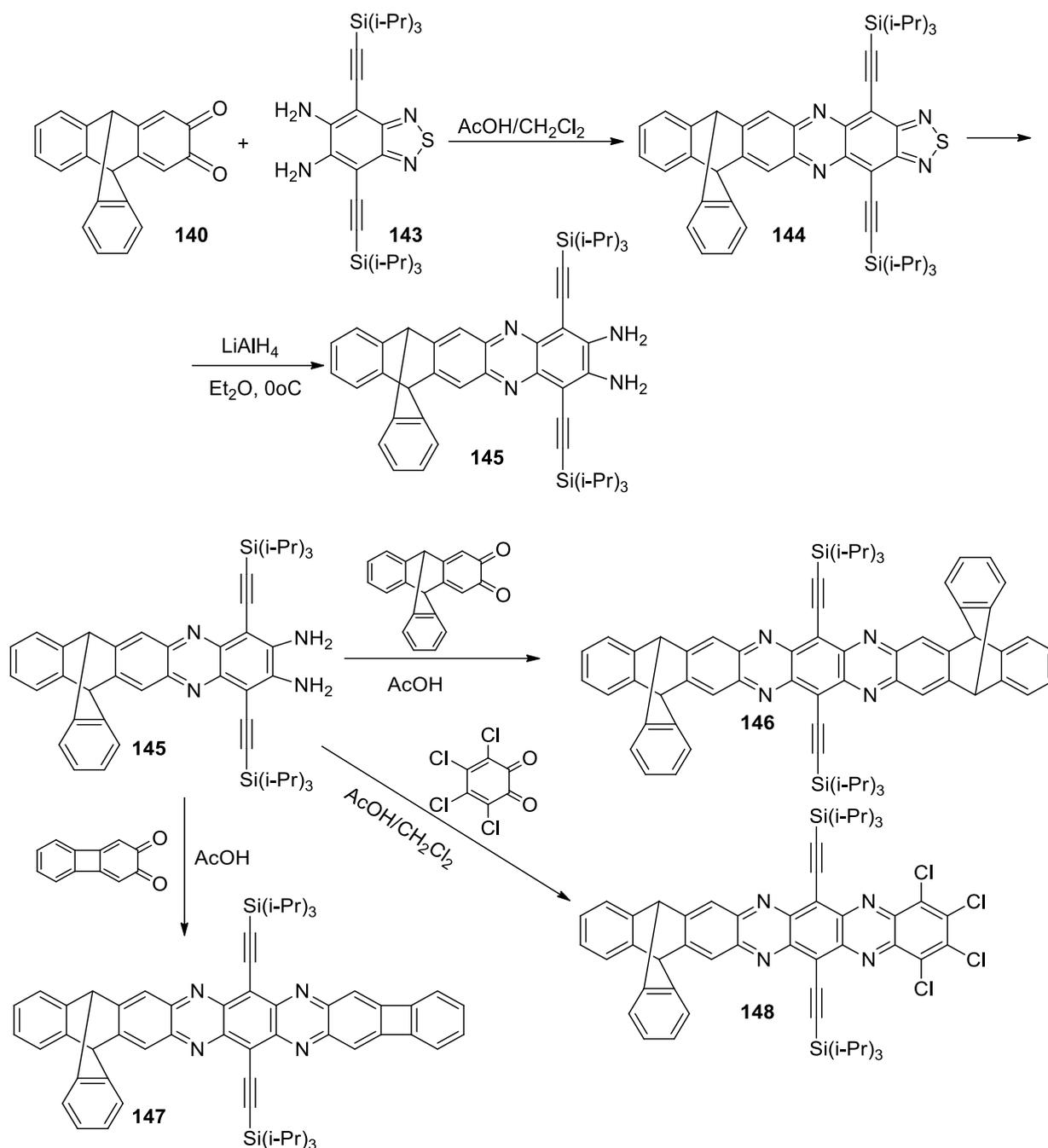


Схема 52

В результате реакции  $\text{N}^1, \text{N}^2$ -диариламидинов **149** с 3,4,5,6-тетрахлор-1,2-бензохиноном было получено несколько гетероциклических систем **151-152** за счет циклизации в положение, замещенное атомом хлора. При этом в некоторых случаях непосредственного взаимодействия аминогруппы с молекулой о-бензохинона не происходило. Таким образом были получены диоксины **150** за счет

присоединения хинона к одному из ароматических колец  $N^1, N^2$ -диариламидина [68] (Схема 53).

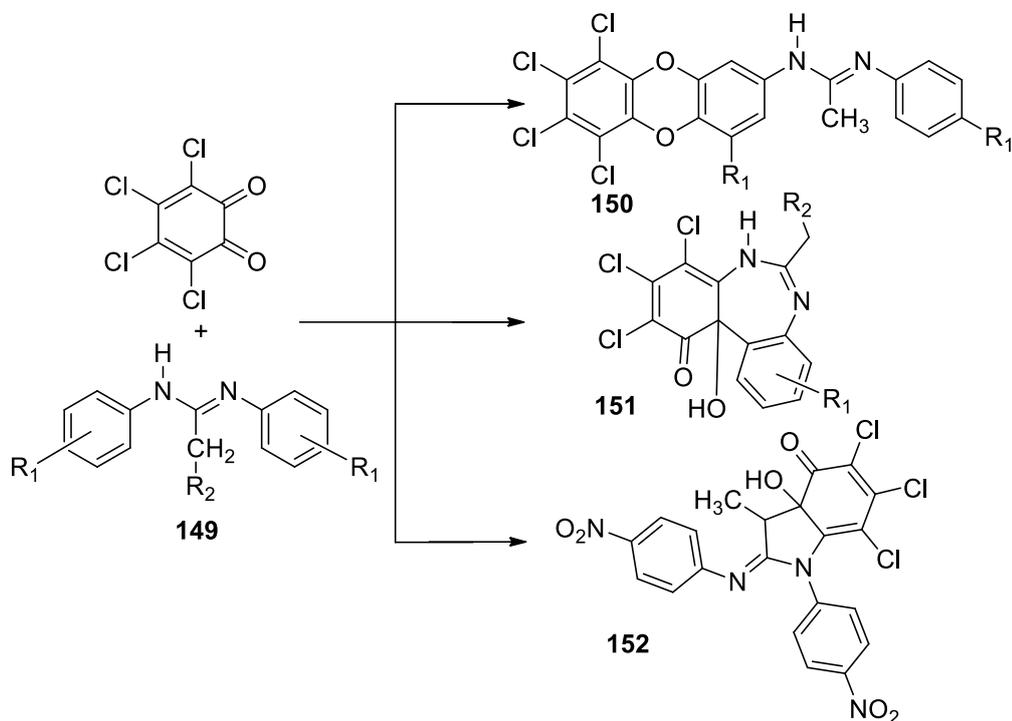


Схема 53

Взаимодействие 3,5-ди-*tert*-бутил-о-бензохинона **1** с замещенными 4-хлорхинолин-5-аминами приводило к их конденсации с образованием монохинонимина **154** и следующей за ней циклизации благодаря хлору в 4 положении молекулы с образованием 7а,11а-дигидро-7Н-бензо[2,3][1,4]оксазепино[7,6,5-де]хинолина **155**. Реакция имеет свое продолжение в случае использования 2-х эквивалентов о-бензохинона, где полученная молекула взаимодействует далее с о-бензохиноном в качестве метиленактивной компоненты, таким образом приводя к раскрытию цикла хинона с образованием соответствующих трополонов **156 a-g** [69] (Схема 54).

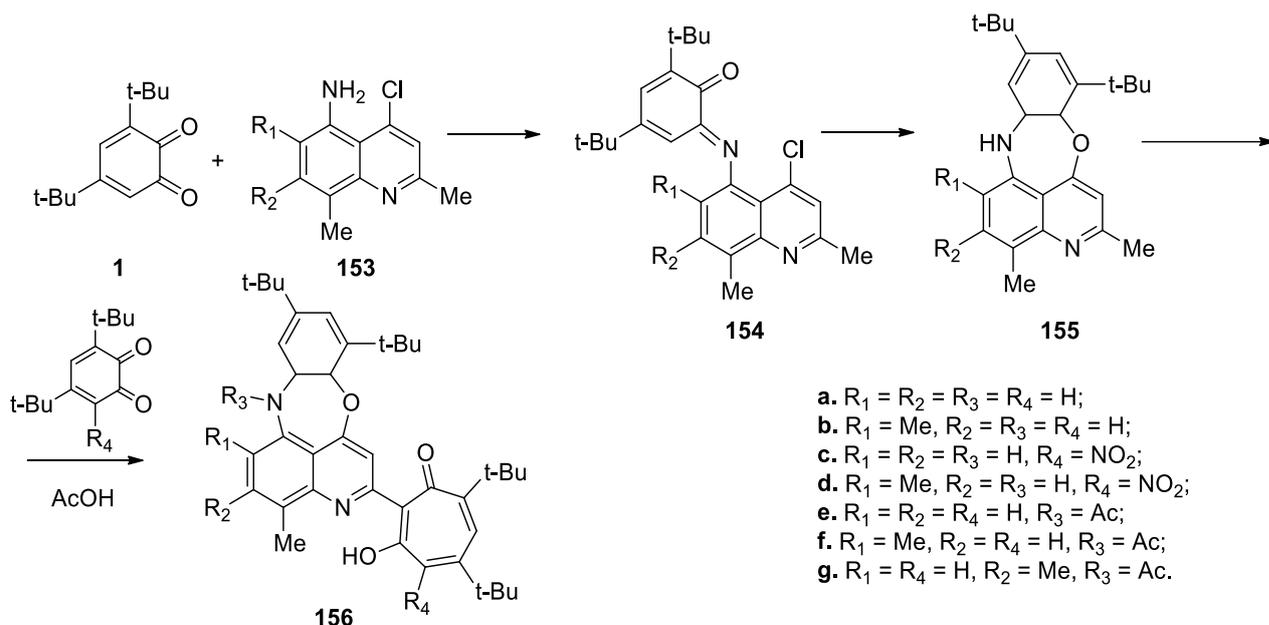


Схема 54

### 1.1.6. Взаимодействие замещенных *o*-бензохинонов с тиолами, спиртами и фенолами.

Взаимодействием 3,5-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона **1** с тиолами различного строения была получена широкая линейка 3,5-ди-*tert*-бутилкateхиолов **157** с тиоэфирным фрагментом в 6 положении молекулы (Схема 55).

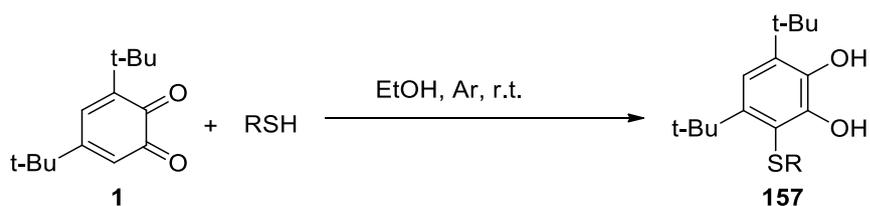


Схема 55

Такая модификация оказывала значительное влияние на электрохимические свойства и антирадикальную активность полученных кateхинов. Участие в электрохимических превращениях функции RS или дополнительного фенольного фрагмента способствовало расширению диапазона окислительно-восстановительных свойств исследованных соединений **157 a-p**. На первой стадии в результате электроокисления тиоэфиров образовывались *o*-бензохиноны. Вторая

стадия окисления соединений задействовала сульфидный линкер. В случае наличия фенольной группы у атома серы, число стадий окисления увеличивалось до трех. Введение тиоэфирного фрагмента влияло не только на электрохимическое поведение соединений, но и на их антиоксидантную активность. Реакционная способность соединений с близкими значениями первого потенциала окисления существенно различалась [70, 71, 72]. Таким образом, сочетание стерически экранированного катехола с тиоэфирной группой, содержащей различные органические фрагменты, позволило варьировать антиоксидантные свойства соединений, что является одним из подходов к образованию производных с заметно различной реакционной способностью по отношению к радикальным частицам. [72]

На основе полученных катехинов, содержащих фенольную группу у атома серы, были также получены комплексы сурьмы **159**. Результаты их исследований методом ЭПР подтвердили первичное окисление катехиновой группы с образованием анион-радикала **160** [71] (Схема 56).

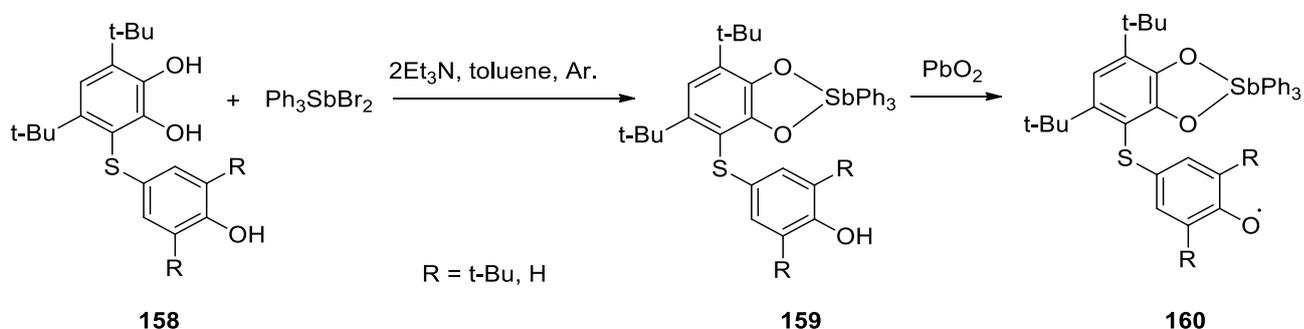


Схема 56

В работе также оценивалась антиоксидантная активность полученных соединений. Описанные соединения обладали более сильным антирадикальным действием, чем 3,5-ди-*tert*-бутилкатехол (CatH<sub>2</sub>). Некоторые соединения с полярными группами обладали двойной анти/прооксидантной активностью. Тиолирование катехинового кольца может изменять свойства целевых серосодержащих продуктов за счет варьирования различных органических фрагментов у атома серы [70, 72].

При этом подобное использование дитиолов может приводить к получению *бис*-пирокатехинов. Так, например, взаимодействием 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона **1** с дитиолом **161**, содержащим жесткий *п*-фениленовый мостик, приводило к получению *бис*-пирокатехина **162** с разнесенными в пространстве пирокатехиновыми фрагментами, что позволило получить двуйдерные комплексы кобальта и может быть перспективно при создании координационных полимеров. [73].

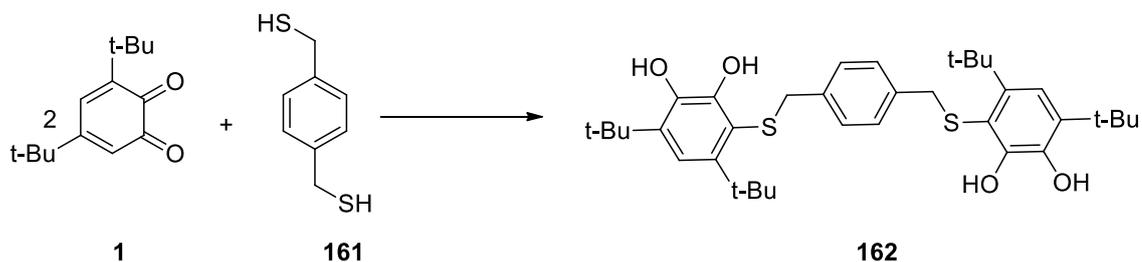


Схема 57

Взаимодействием *гем*-дитиолов и дитиокарбоксилатов с галоидными производными *о*-бензохинона были получены производные *о*-бензохинона **163-166**, содержащие аннелированное 1,3-дитиолановое кольцо (Схема 58). Структурные исследования показали жесткую и почти плоскую структуру этих функционализированных *о*-хинонов. Такая топология является многообещающей, поскольку потенциально она также может быть полезна при конструировании координационных полимеров. Использование этих новых лигандов для получения биядерных комплексов или координационных полимеров представляется интересным с точки зрения конструирования молекулярных устройств, поскольку по данным ЭПР, для его моновосстановленных производных существует канал внутрилигандного электронообменного взаимодействия между координационными центрами молекулы. [74]

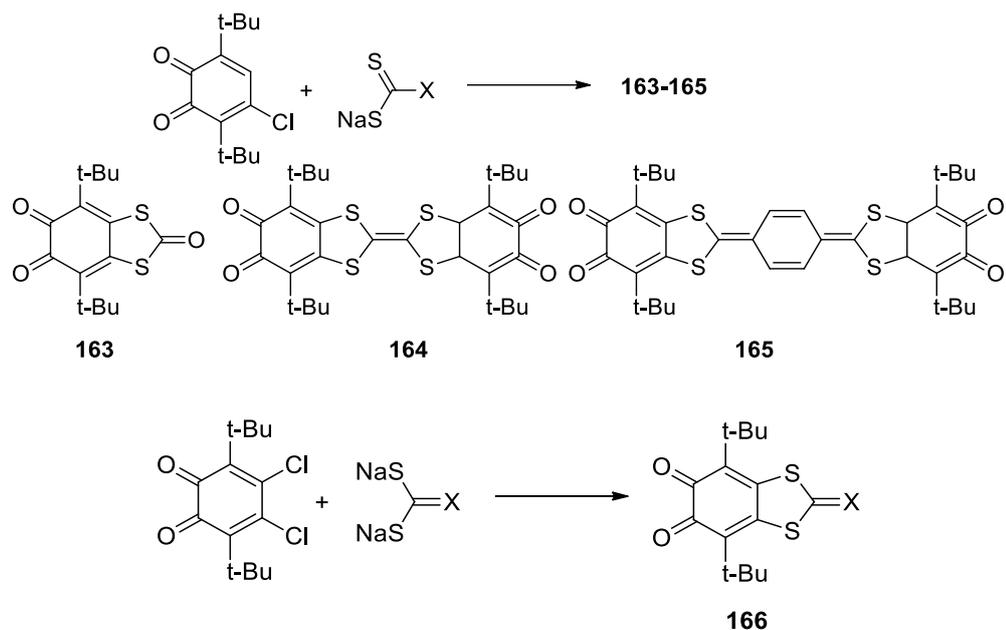


Схема 58

Взаимодействием 3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона **70** с метанолом и этанолом в присутствии MnOAc были получены алкоксизамещенные хиноновые производные **167** [75] (Схема 59).

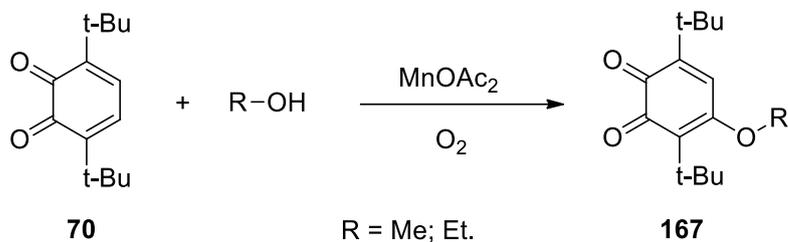


Схема 59

Подобным образом реагировали и производные этиленгликоля с *o*-бензохиноном **70**, однако такой путь синтеза не привел к получению *бис-o*-бензохинона, образуя при этом 2,3-дигидробензо[*b*][1,4]диоксин-6,7-дионы **168**. В случае взаимодействия с 2,2'-азандиилдиэтанолом образовывался 3,4-дигидро-2H-бензо[*b*][1,4]оксазин-6,7-дион **169** [76] (Схема 60).

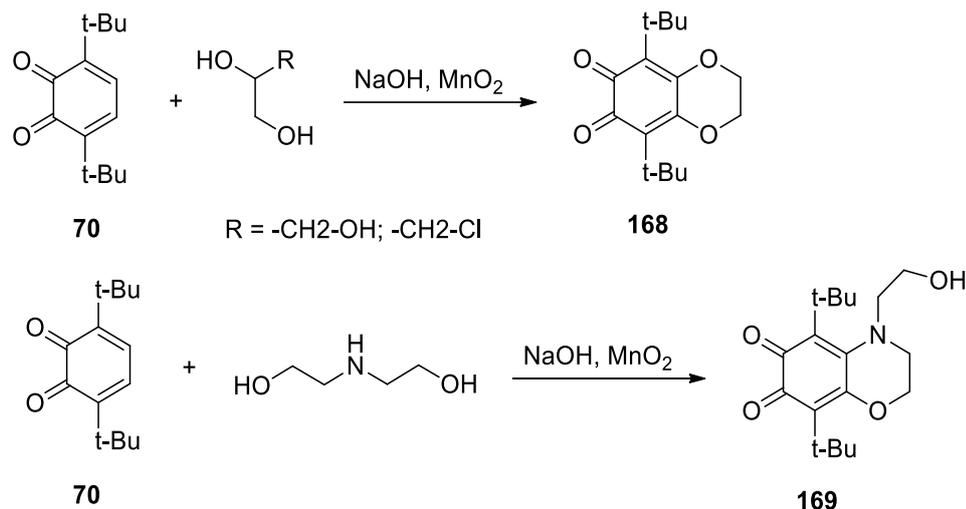


Схема 60

Реакцией 3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона **70** с пропандиолом-1,3 был получен 4,5-диалкоксизамещенный *o*-бензохинон **171** (схема 60), подобный производному реакции с этиленгликолем **169** [77] (Схема 59).

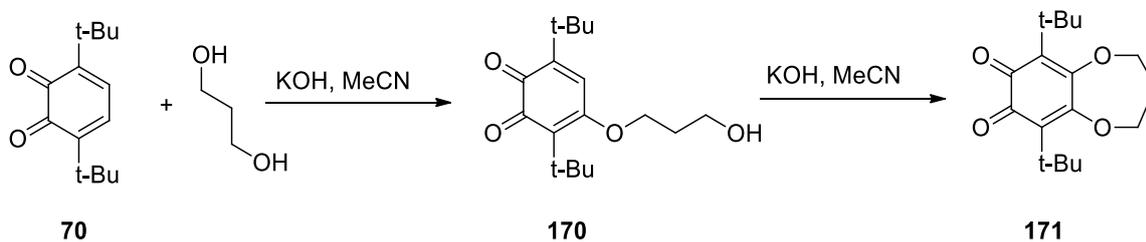


Схема 61

Однако при достаточном увеличении расстояния между ОН-группами в диолах удалось получить и целевые *бис-o*-бензохиноны **173**. Так при взаимодействии 3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона **70** с эфирами этиленгликоля и циклогексан-1,4-диилдиметанола были получены *бис-o*-бензохиноны **173**, образование которых проходит через промежуточные производные **172**, подобно взаимодействию с пропандиолом-1,3, описанным выше [77] (Схема 62).

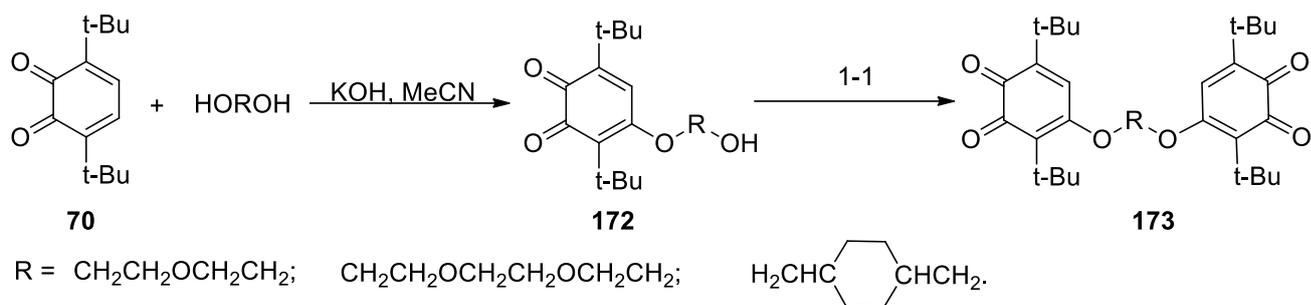


Схема 62

Фотолитическое декарбонилирование ряда полученных таким способом о-бензохинонов, производных о-бензохинона **70** [34,73,75,77,74], приводило к сужению цикла с образованием цикlopента-2,4-диенонов **176** через промежуточный бицикло[3.1.0]гекс-3-ен-2,6-дион **175** [78] (Схема 63).

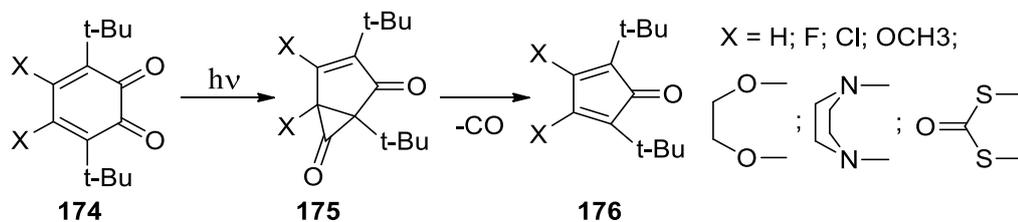


Схема 63

В случае подобной фотолитической реакции 3,5-ди-*tert*-бутил-о-бензохинона превращение проходило без декарбонилирования, через бицикло[3.1.0]гекс-3-ен-2,6-дион **177** с последующим взаимодействием с исходным о-бензохиноном **1** и образованием спиро[циклогекса[2,4]диен-1,1'-циклопента[с]фуран]-3',4',6(3a'H,6a'H)-триона **178** [79] (Схема 64).

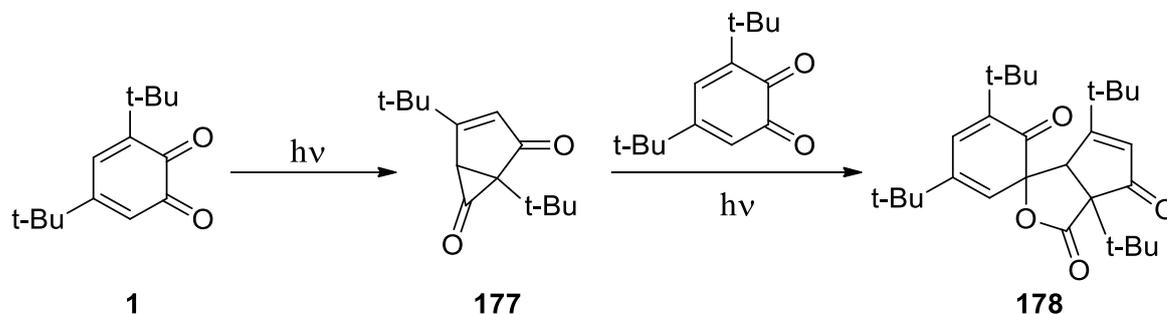


Схема 64

Каталитически контролируемое аэробное сочетание фенолов с *o*-бензохинонами в присутствии каталитических количеств *N,N'*-ди-*трет*-бутилэтилендиамина (DBED) или 4-метоксипиридина (4-MeO-Py), приводило к образованию ароматических эфиров **179**, при этом присутствие солей меди (I) и кислорода в значительной степени влияло на селективность и скорость реакции [80] (Схема 65).

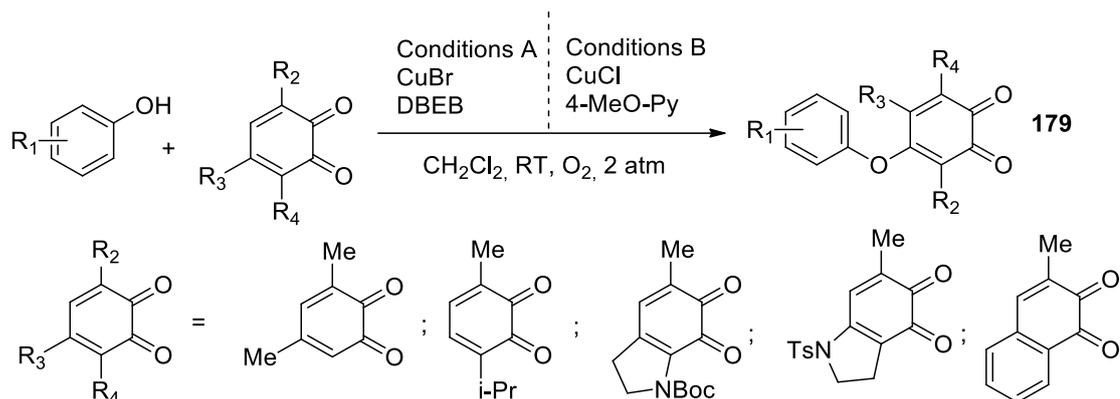


Схема 65

## 1.2. Взаимодействие замещенных *o*-бензохинонов с метиленактивными соединениями.

Трополоны представляют собой наиболее изученные продукты реакции замещенных *o*-хинонов с метиленактивными соединениями. Так при взаимодействиях 3,4,5,6-тетрахлорциклогекса-3,5-диен-1,2-диона с ацетоном, метиларил кетонами, катализируемых хлоридом железа (III), был получен ряд трополонов **180** [81] (Схема 66).

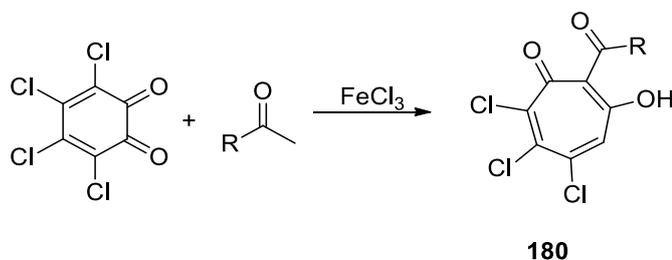


Схема 66

Трополоны также были получены путем взаимодействия 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона **181** с 8-аренсульфонилокси-2-метилхинолинами **182** в ледяной уксусной кислоте. Таким способом были получены трополоны как с нитро-группой **183**, так и продукты элиминирования нитро-группы **184** [82] (Схема 67).

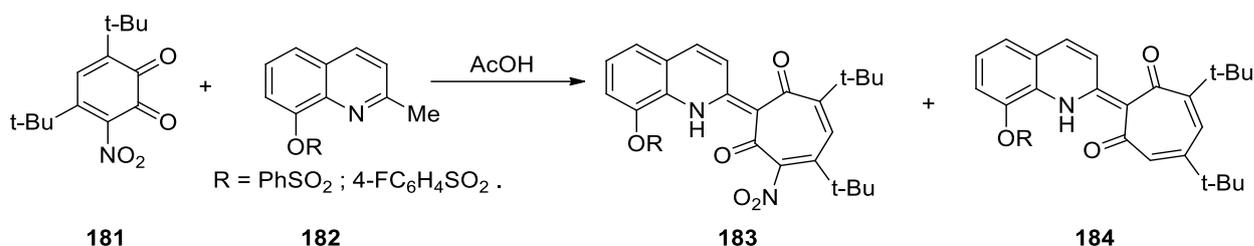


Схема 67

Позже методика получения трополонов в ледяной уксусной кислоте была оптимизирована для широкого ряда *о*-бензохинонов **186** [83] (схема 68).

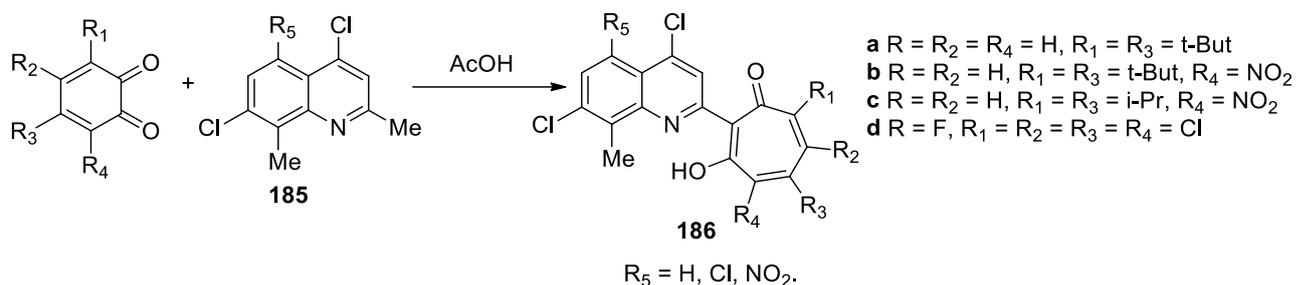


Схема 68

Подобным образом проходило взаимодействие замещенных 2-метилхинолинов **187** и с 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном **1** и 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохиноном **181** в присутствии 4-толуолсульфоновой кислоты в каталитических количествах [84, 85] (Схема 69).

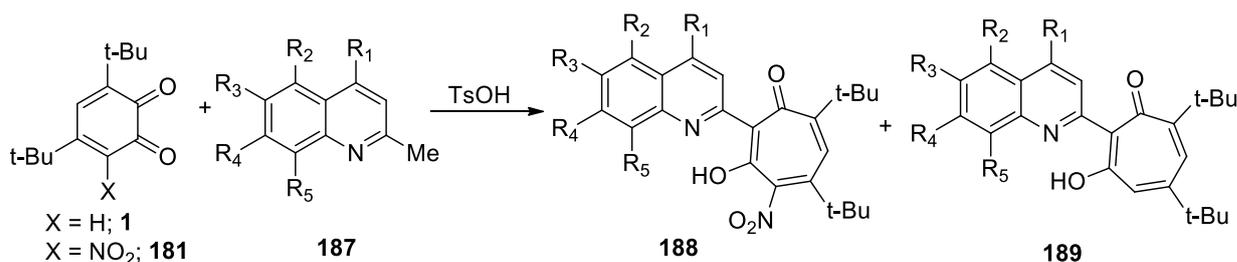


Схема 69

Отдельно стоит отметить реакцию о-бензохинона **70** с 4-хлор-2,8-диметилхинолином **190** в ледяной уксусной кислоте. В отличие от взаимодействия с электрофильными реагентами [34,53] такое взаимодействие проходит в направлении карбонильной группы [84] (Схема 70).

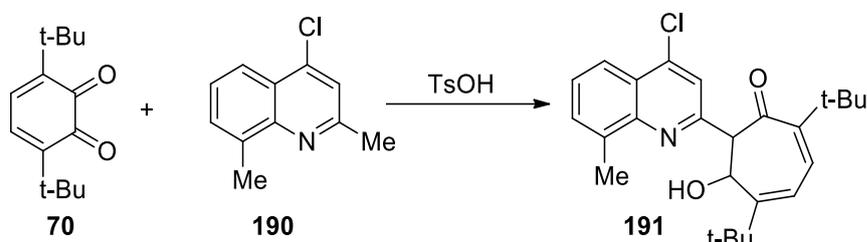
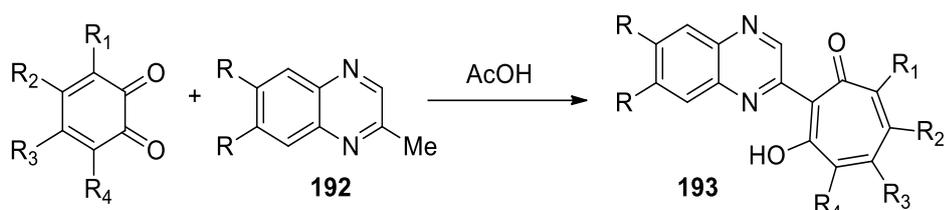


Схема 70

Широкий ряд трополонов **193 а-е** был получен из 2-метилхиноксалинов **192 а-е** и ряда о-бензохинонов в ледяной уксусной кислоте [87] (Схема 71).



a  $R = R_2 = R_4 = \text{H}$ ,  $R_1 = R_3 = \text{But}$ ; b  $R = R_2 = \text{H}$ ,  $R_1 = R_3 = \text{But}$ ,  $R_4 = \text{NO}_2$   
 c  $R = \text{F}$ ,  $R_1 = R_3 = \text{But}$ ,  $R_2 = R_4 = \text{H}$ ; d  $R = \text{F}$ ,  $R_1 = R_3 = \text{But}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_4 = \text{NO}_2$   
 e  $R = \text{F}$ ,  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{Cl}$

Схема 71

Методика [87] оказалась эффективной для получения трополонов реакцией 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона **181** с 2-метил-2,3-дигидробензо[*d*]оксазолом **194** [88] (Схема 72).

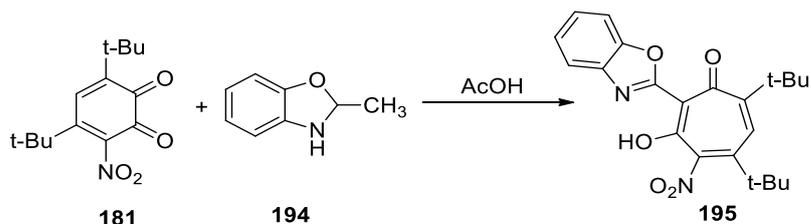


Схема 72

Реакцией *o*-бензохинонов, замещенных в ароматическом кольце 2,3,3-триметил-3Н-индолами с 3,4,5,6-тетрахлорциклогекса-3,5-диен-1,2-дионом, были получены трополоны **197**. В свою очередь взаимодействие *o*-бензохинона **1** и 3-нитро-1,2-бензохинона **181** привело к образованию других гетероциклических систем **196**, **198**, **199** [89]. Взаимодействием *o*-бензохинона **1** и 2,3,3-триметил-3Н-индола был получен 1Н-индоло[1,2-а]индол-1,4(10Н)-дион **196** (Схема 73).

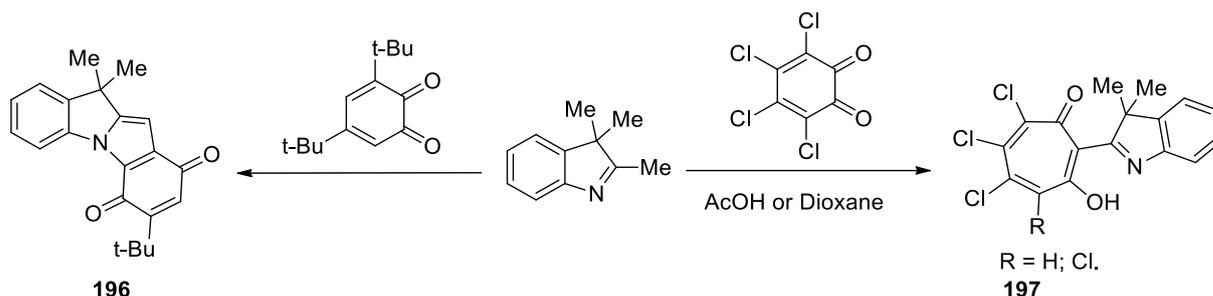


Схема 73

Реакцией 3,5-ди-(*tert*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона был получен ряд индолов **198** и 3Н-циклопента[5,6]пиридо[1,2-а]индол-3,4(6Н)-дионон **199** (Схема 74).

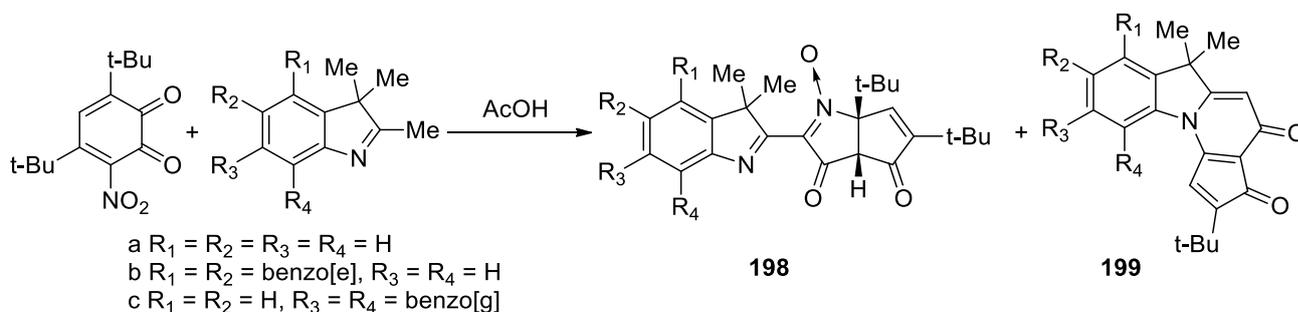


Схема 74

### 1.3. Взаимодействие замещенных *o*-бензохинонов с непредельными углеводородами и карбонильными соединениями

Реакция 3,4,5,6-тетрафторциклогекса-3,5-диен-1,2-диона с алкенами и алкинами проходила по механизму Дильса-Альдра, где *o*-хинон выступал в

качестве диена, а соответствующий непредельный углеводород в качестве диенофила [90,91,92] (Схема 75).

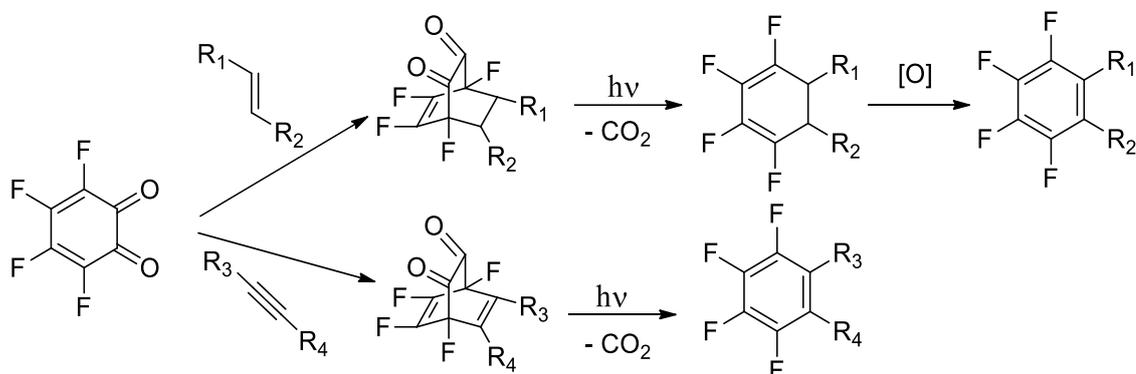


Схема 75

При условии взаимодействия некоторых соединений, содержащих двойную связь с 3,4,5,6-тетрафторциклогекса-3,5-диен-1,2-дионом при УФ облучении, реакция проходила с образованием 2,3-дигидробензо[*b*][1,4]диоксинов **200-202** [93]. В этом случае продукты взаимодействия по реакции Дильса-Альдера отсутствовали (Схема 76).

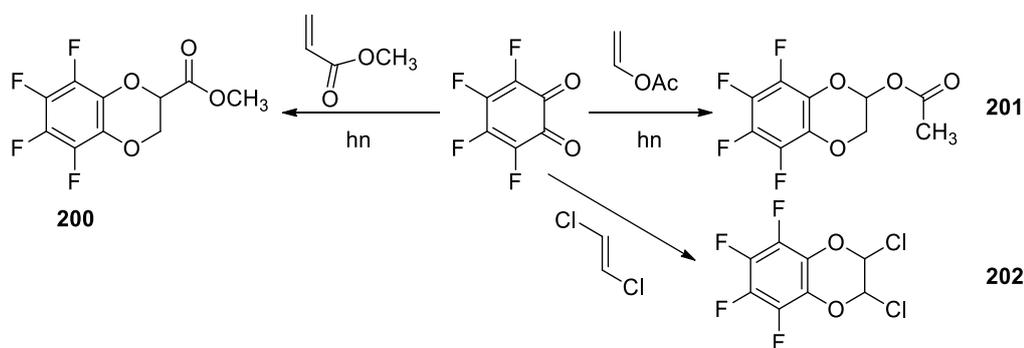


Схема 76

Для других *o*-хинонов в присутствии трифенилфосфата реакция проходила по иному механизму, образуя соответствующие спиролактоны **203** [94, 95] (Схема 77).

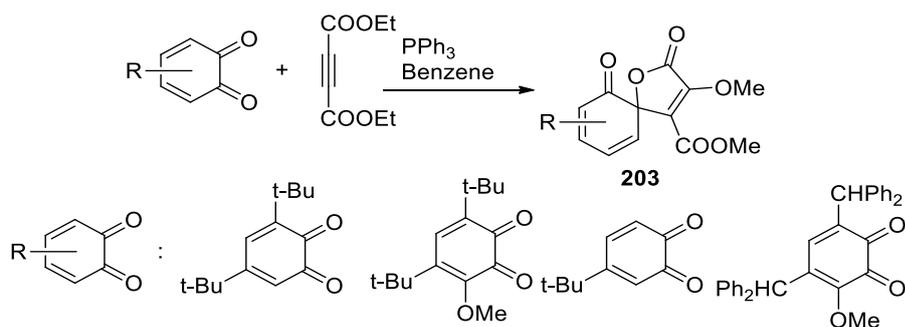


Схема 77

Реакцией диазодикетонатов с о-хинонами в присутствии ацетата родия были получены продукты 1,4-диполярного циклоприсоединения, спирооксабицикло производные **204-205** [96, 97] (Схема 78).

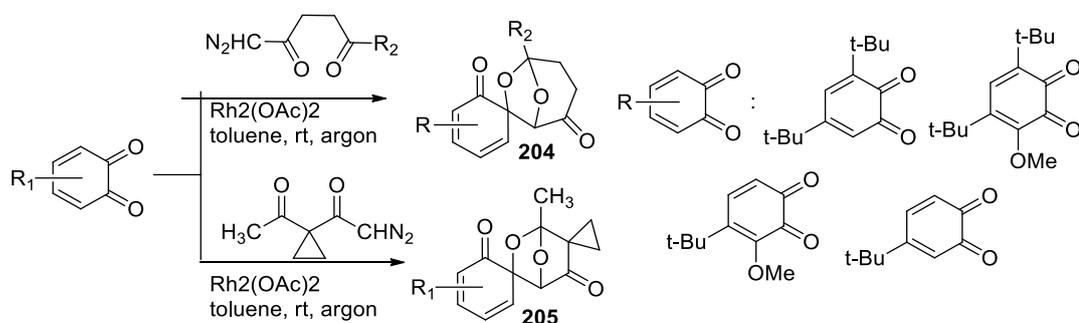


Схема 78

Подобное 1,4-диполярное циклоприсоединение проходило и при трехкомпонентном взаимодействии 3,5-ди-*tert*-бутил-о-бензохинона **1** с диэтилбут-2-индиоатом и хинолином. При этом образовывались спиропроизводные **206-207**, а необходимость использования катализаторов реакции отсутствовала [98] (Схема 79).

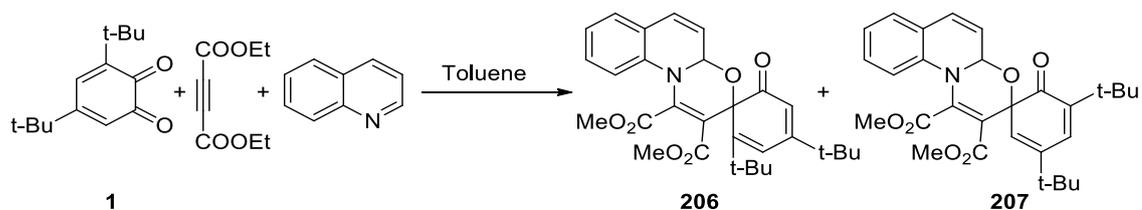
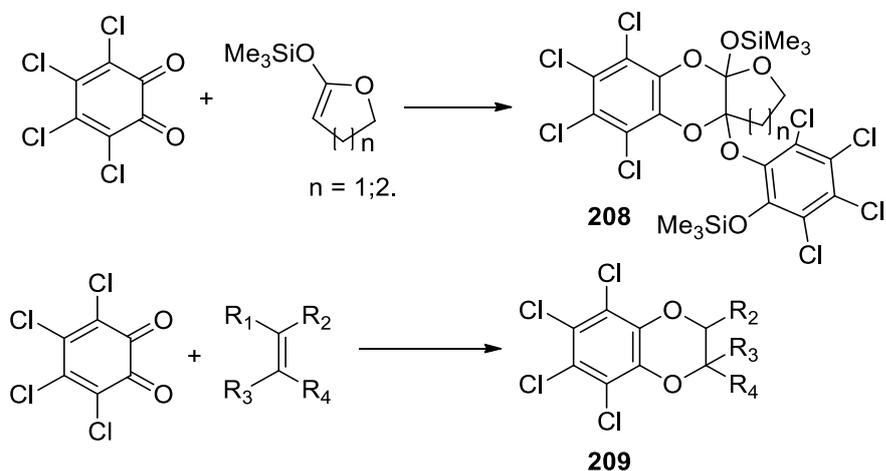
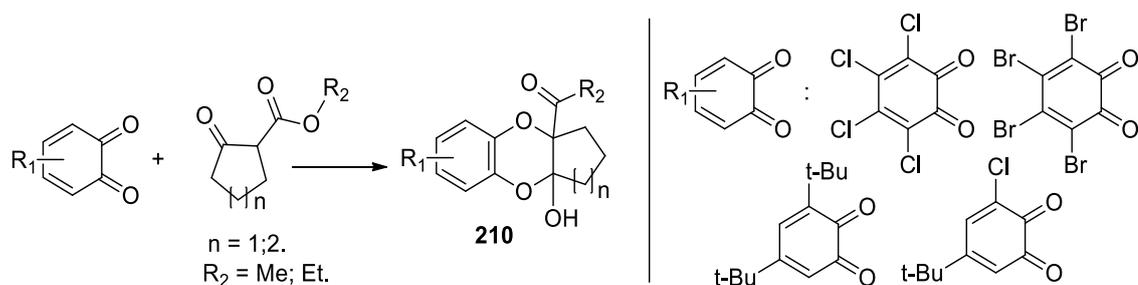


Схема 79

Реакция 3,4,5,6-тетрахлорциклогекса-3,5-диен-1,2-диона с непредельной связью, как и в случае 3,4,5,6-тетрафторциклогекса-3,5-диен-1,2-диона [93], проходила с образованием 2,3-дигидробензо[*b*][1,4]диоксиновых систем **208-209** [99] (Схема 80).



Несмотря на отсутствие двойной связи, 2-оксоциклопентанкарбоксилат и 2-оксоциклогексанкарбоксилат также реагировали с рядом замещенных хинонов с образованием 2,3-дигидробензо[*b*][1,4]диоксиновых систем **210** [100] (Схема 81).



В соответствии с [100] (Схема 80) закономерным является образование 2,3-дигидробензо[*b*][1,4]диоксиновых систем **211**, полученных реакцией 3,4,5,6-тетрахлорциклогекса-3,5-диен-1,2-диона с альдегидами, в качестве катализатора использовались замещенные пирролидины и имидазолидин-4-оны [101] (Схема 82).

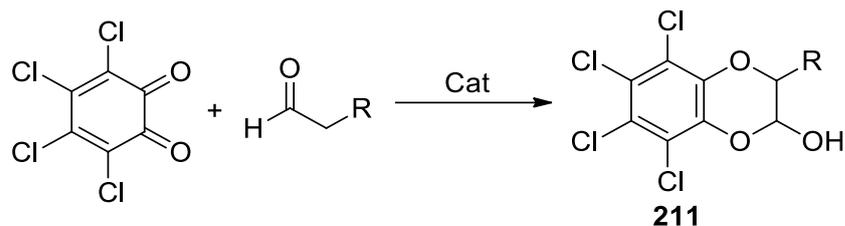


Схема 82

Взаимодействие хинона с хлорангидами карбоновых кислот также приводило к образованию 2,3-дигидробензо[b][1,4]диоксиновых **212** систем в присутствии бензоилхинолидинового катализатора [102] (Схема 83). В более поздней работе благодаря DFT расчетам раскрывают тонкости механизма описанной реакции [103].

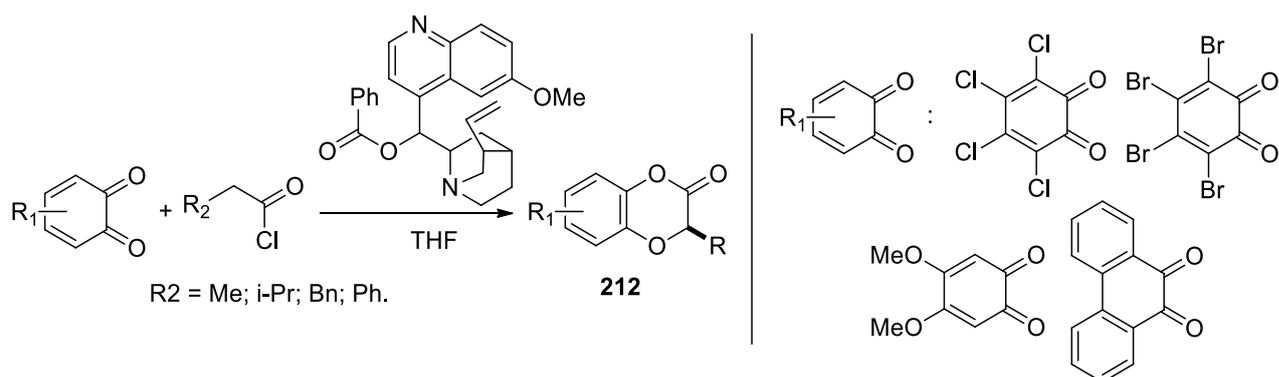


Схема 83

Формилирование 3,5-ди-*tert*-бутилбензен-1,2-диола по Дафу позволило получить 4,6-ди-*tert*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегид **213**, дальнейшее превращение которого привело к образованию широкого ряда *o*-бензохинонов, модифицированных по 6-положению. Так при взаимодействии **213** с гидразином и последующем окислении были получены бис-*o*-хиноны **215**, **216** [104] (Схема 84).

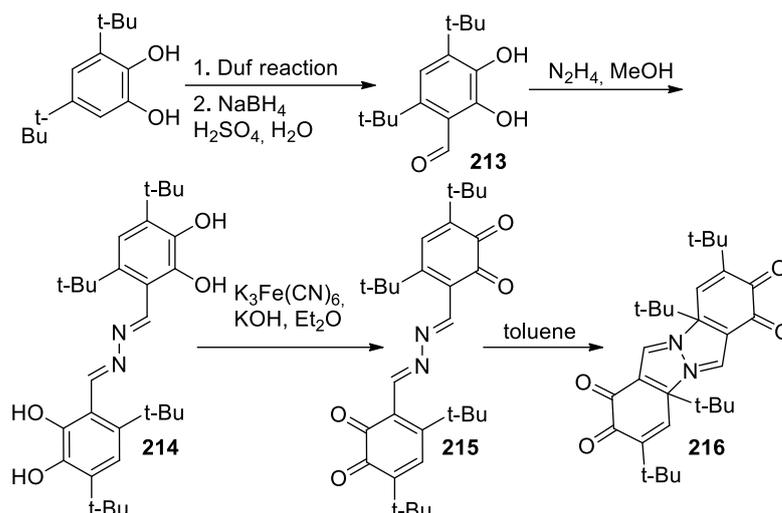


Схема 84

Восстановлением формильной группы 4,6-ди-*tert*-бутил-2,3-дигидроксibenзальдегида **213** цинком в серной кислоте с последующим двухэлектронным окислением пирокатехина был получен 4,6-ди-*tert*-бутил-3-метилциклогекса-3,5-диен-1,2-дион **221** [105].

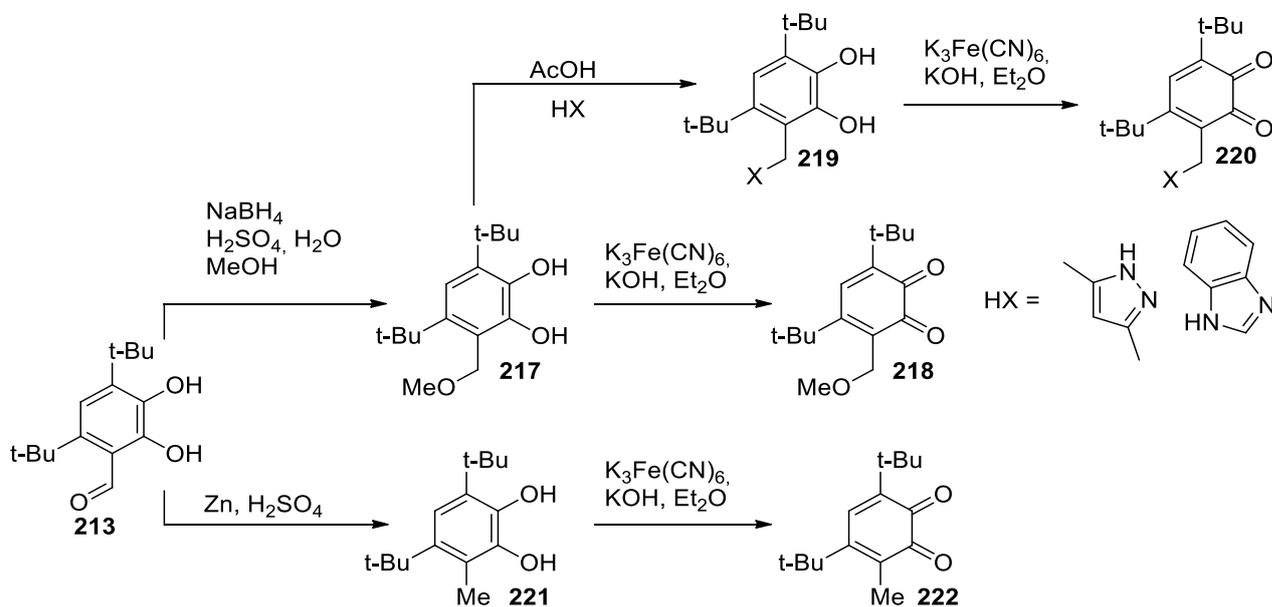


Схема 85

Восстановлением формильной группы **213** борогидридом натрия в метиловом спирте с последующим двухэлектронным окислением 4,6-ди-*tert*-бутил-3-(метоксиметил)бензен-1,2-диола **217** был получен 4,6-ди-*tert*-бутил-3-метоксициклогекса-3,5-диен-1,2-дион **218**. Взаимодействием **217** с 3,5-диметил-

1Н-пиразолом и 1Н-бензо[d]имидазолом и последующим их двухэлектронным окислением были получены хиноны **220**, содержащие соответствующий гетероциклический фрагмент в 6-положении молекулы [106] (Схема 85).

Прямое окисление 4,6-ди-*tert*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида **213** не привело к селективному переводу формильной группы в соответствующую кислоту, однако такое превращение удалось осуществить, предварительно защитив гидроксильные группы образованием двойного эфира **223** [107] (Схема 86).

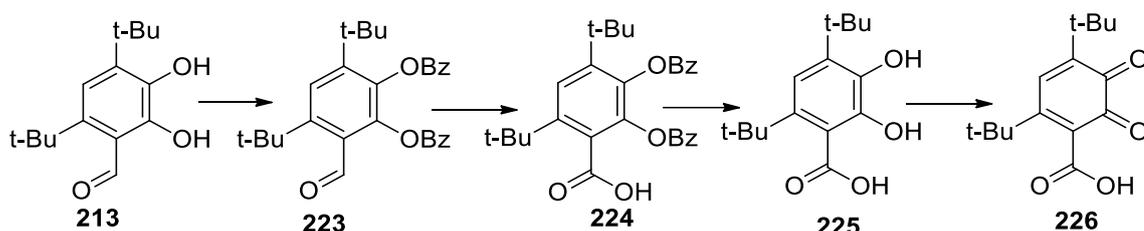


Схема 86

Переэтерификацией 4,6-ди-*tert*-бутил-3-метоксициклогекса-3,5-диен-1,2-диона **217** диолами удалось получить бис-*o*-бензохиноны **228** [109, 110] и катехолатные комплексы сурьмы (V) на их основе **229** [110] (Схема 87).

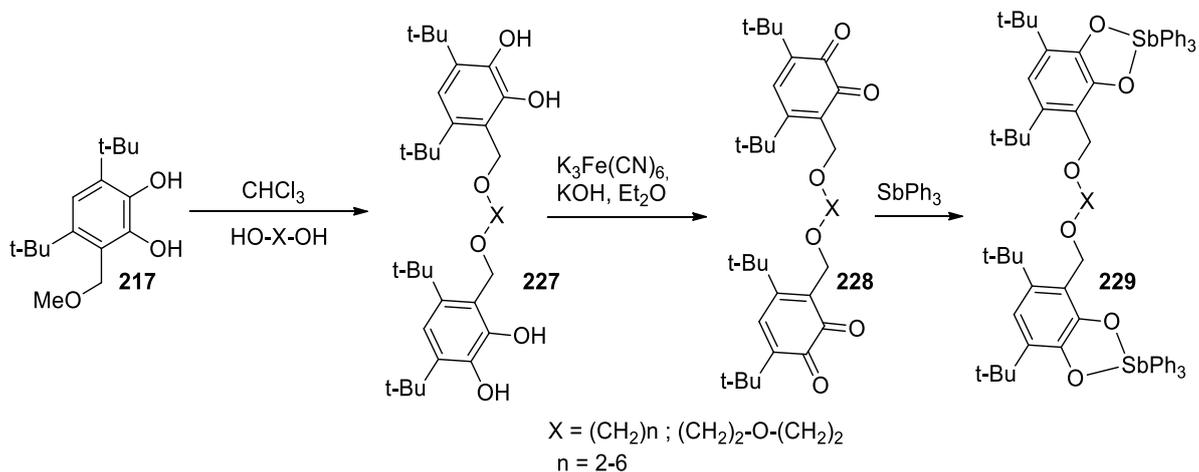


Схема 87

#### 1.4. Заключение

Таким образом большинство работ, представленных в литературном обзоре описывают реакции экранированных *трет*-бутилированных *о*-хинонов с электрофильными реагентами и карбонильными соединениями. В зависимости от расположения третбутильных групп реакционная способность хинона сильно меняется, так при взаимодействии 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона **1** с нуклеофилами, положения для сопряженного присоединения нуклеофилов по Михаэлю заблокированы, и в подавляющем большинстве случаев такие реакции идут по 1-C=O карбонильной группе молекулы как по наименее экранированной (исключение составило взаимодействие с тиолами,  $\gamma$ -глутамилцистеинилглицином [31], 2-Аминобензол-1-тиолом [66] и другими [70,71,72,73]). Заместители в 6 положении молекулы существенным образом не влияли на реакционную способность 3,5-ди-*трет*-бутил замещенных *о*-бензохинонов. При взаимодействии 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона **70** с нуклеофилами, реакция идет по пути сопряженного присоединения, по Михаэлю, в 4,5 положения молекулы [34,53]. Взаимодействие *о*-хинонов с метиленактивными (в том числе карбонильными) соединениями проходило так же по 1-C=O карбонильной группе соответствующего *о*-хинона и в ряде случаев приводило к образованию спироциклических соединений [94,96,95,97,98,100,101], в другом случае взаимодействие приводило к разрыву O=C-C=O связи хинона и рециклизации последнего с образованием соединений трополонового ряда [81,82,83,84,85,86,87,88,89].

## Глава 2. Результаты и их обсуждение

### 2.1. Реакция 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с первичными и вторичными аминами

Ограниченная реакционная способность стерически экранированного 3,5-ди-(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона **1**, в реакциях с аммиаком и первичными аминами, делает маловероятным путь присоединения по Михаэлю, с преодолением стерических затруднений, создаваемых *трет*-бутильными группами даже за счет повышения электрофильности атомов углерода, защищенных этими группами. Предполагалось, что активацию реакций присоединения по Михаэлю можно обеспечить путем введения сильной электроноакцепторной группы (нитрогруппы) в молекулу 3,5-ди-(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона **1** в 6 положение кольца, примыкающее к атому углерода C5, которое, как показали расчеты DFT [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], приводит к резкому увеличению положительного электрического заряда, расположенного в центре C5 **181** (Рисунок 1).

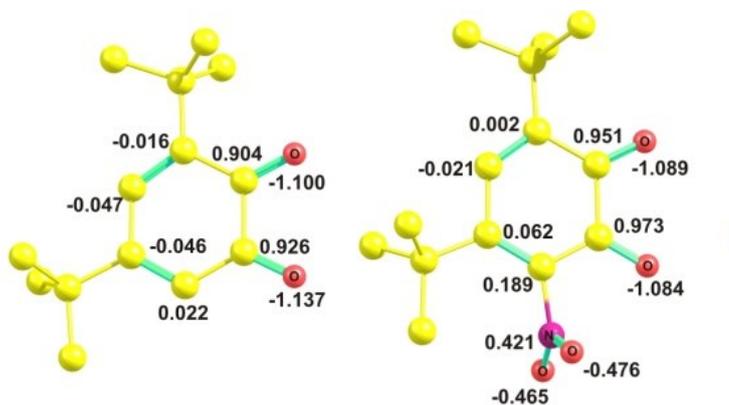


Рисунок 1

#### 2.1.1. Нуклеофильное присоединение амина с 1,2 сдвигом *трет*-бутильной группы

Влияние нитрогруппы в 6 положение кольца молекулы 3,5-ди-(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона **1** на её химические свойства было исследовано на основе изучения реакций 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона [110] с аммиаком, алкил- и ариламинами. Было установлено, что кратковременное кипячение изопропанольных растворов эквимольных количеств **181** и аминов (аммиак

вводили в реакцию в виде его 25%-ного водного раствора) приводит к образованию зеленых твердых кристаллических веществ, структура которых как производных системы 4-амино-5,6-ди-(*tert*-бутил)-3-нитроциклогекс-3-ен-1,2-диона установлена с помощью РСА (Рисунок 2), ЯМР и ИК-спектроскопии. Структуры полученных соединений однозначно свидетельствуют о протекании встречного 1,2-сдвига 5-(*tert*-бутильных) групп в сторону вицинальных атомов углерода, происходящего согласованно с нуклеофильным присоединением аминов. Реакциями с алкиламинами, проведенными в изопропанолу при температуре кипячения с обратным холодильником, были получены смеси двух изомерных форм соединений 2-гидрокси-2,5-диенона **230** и 3,5-диен-1,2-диона **231**, которые были препаративно выделены в кристаллы и индивидуально охарактеризованы (Схема 88).

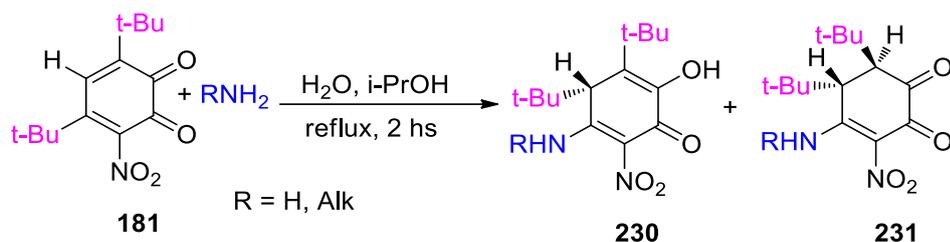
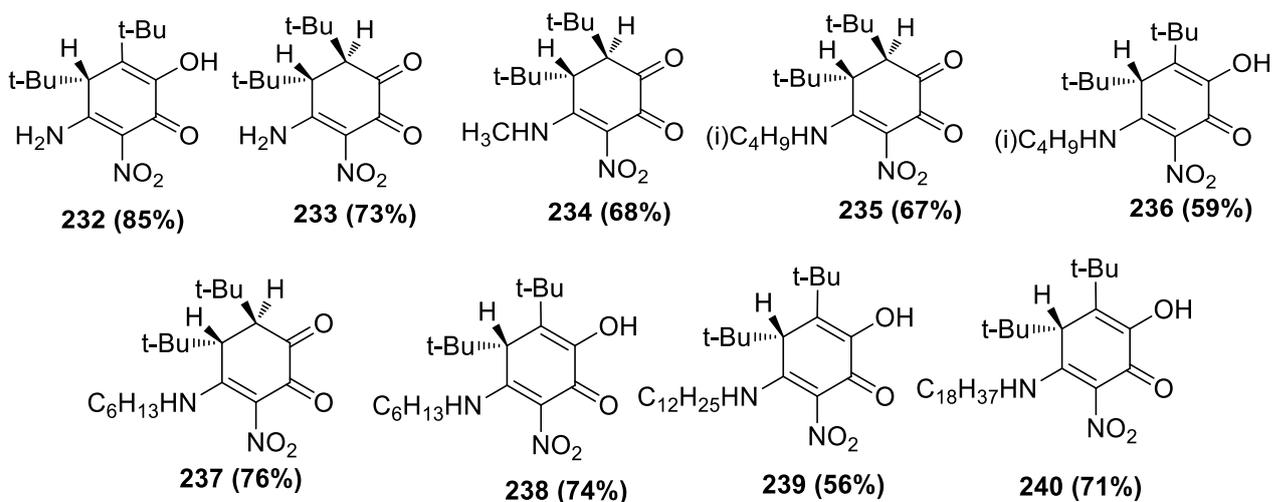
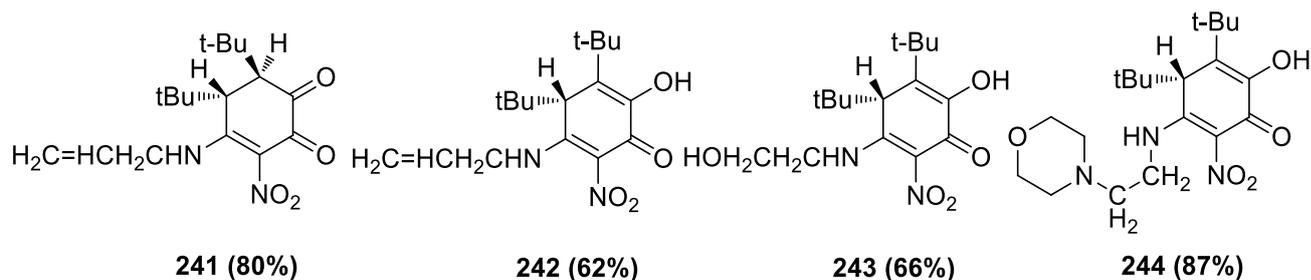


Схема 88





Кристаллы соединений **236**, **242**, выделяющиеся в гидроксильной форме со стереогенным центром, существуют в виде конгломератов (смесей эквимольного количества двух гомохиральных кристаллов) и проявляют редкий для несолевых видов эффект спонтанного разделения энантиомеров [111,112,113], в котором допускается ручное разделение их кристаллов.

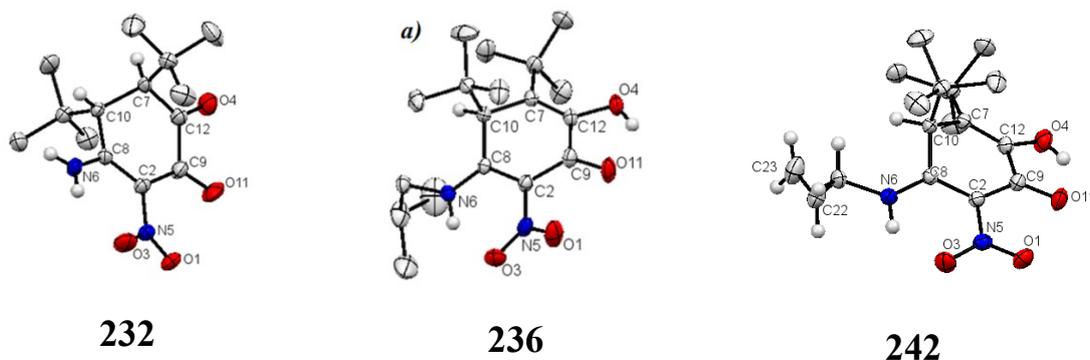


Рисунок 2 – Молекулярное строение 4-амино-5,6-(ди-*tert*-бутил)-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-диона **232** со схемой нумерации атомов. Здесь и далее: тепловые эллипсоиды даны с вероятностью 40%. Выбранные расстояния

связи (Å) для **232**: C9-O11 1,215(6), C12-O4 1,211(6), C9-C12 1,553(6);

Молекулярное строение соединений 3,4-ди(*tert*-бутил)-2-гидрокси-5-(изобутиламино)-6-нитроциклогекса-2,5-диенона **236**, 3-(аллиламино)-4,5-ди(*tert*-бутил)-6-гидрокси-2-нитроциклогекса-2,5-диенона **242**

Как видно из результатов рентгеноструктурного анализа (рисунок 2), C-H протоны в цикле соединения 3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-диона **233-235** находятся друг к другу под углом близким к 90°, такое явление вызвано искажением цикла в виду отталкивания вицинально расположенных *tert*-бутильных групп, что привело к проявлению сигналов этих протонов в ЯМР <sup>1</sup>H спектре в синглетой

форме, несмотря на вицинальное расположение протонов друг к другу (Рисунок 3 ,  
таблица 1).

Таблица 1 – Выбранные данные ЯМР  $^1\text{H}$  спектров соединений **245-250**

№	<u>NH</u>	<u>C-H</u> (в кольце)	<u>OH</u>	<u>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></u>
<b>232</b>	9.55(с, 2H)	3.05 (с, 1H), 2.69 (с, 1H)	-	0.92 (с, 9H), 0.88 (с, 9H)
<b>233</b>	10.09 (с, 1H), 8.03 (с, 1H)	3.39 (с, 1H)	7.11 (с, 1H)	1.29 (с, 9H), 1.03 (с, 9H)
<b>234</b>	9.66 (с, 1H),	2.91 (с, 1H), 2.67 (с, 1H),	-	0.92 (с, 9H), 0.88 (с, 9H)
<b>235</b>	11.14 (с, 1H)	3.16 (с, 1H), 2.76 (с, 1H)	-	0.98 (д, $J = 0.9$ Гц, 18H).
<b>236</b>	11.54–11.32 (м, 1H)	3.64 (с, 1H)	7.25 (с, 1H)	1.28 (с, 9H) 1.00 (с, 9H)
<b>237</b>	11.00 (с, 1H)	3.18 (с, 1H), 2.76 (с, 1H)	-	0.98 (с, 18H),
<b>238</b>	11.32 (с, 1H)	3.64 (с, 1H)	7.26 (с, 1H)	1.29 (с, 9H), 1.02 (с, 9H)
<b>239</b>	11.32 (с, 1H)	3.64 (с, 1H)	7.26 (с, 1H)	1.37 – 1.18 (м, 26H), 1.01 (с, 9H),
<b>240</b>	11.32 (с, 1H)	3.64 (с, 1H)	7.26 (с, 1H)	1.29 (с, 9H), 1.02 (с, 9H)
<b>241</b>	10.96 (с, 1H)	3.21 (с, 1H) 2.77 (с, 1H),	-	0.98 (д, $J = 6.2$ Гц, 18H)
<b>242</b>	11.30 (с, 1H)	3.56 (с, 1H)	7.22 (с, 1H)	1.25 (с, 9H), 1.03 (с, 9H)
<b>243</b>	11.25 (с, 1H)	3.83 (с, 1H),	7.36 (с, 1H)	1.31 (с, 9H), 1.02 (с, 9H)
<b>244</b>	11.60 (с, 1H)	3.58 (с, 1H)	7.26 (с, 1H)	1.27 (с, 9H), 1.01 (с, 9H)

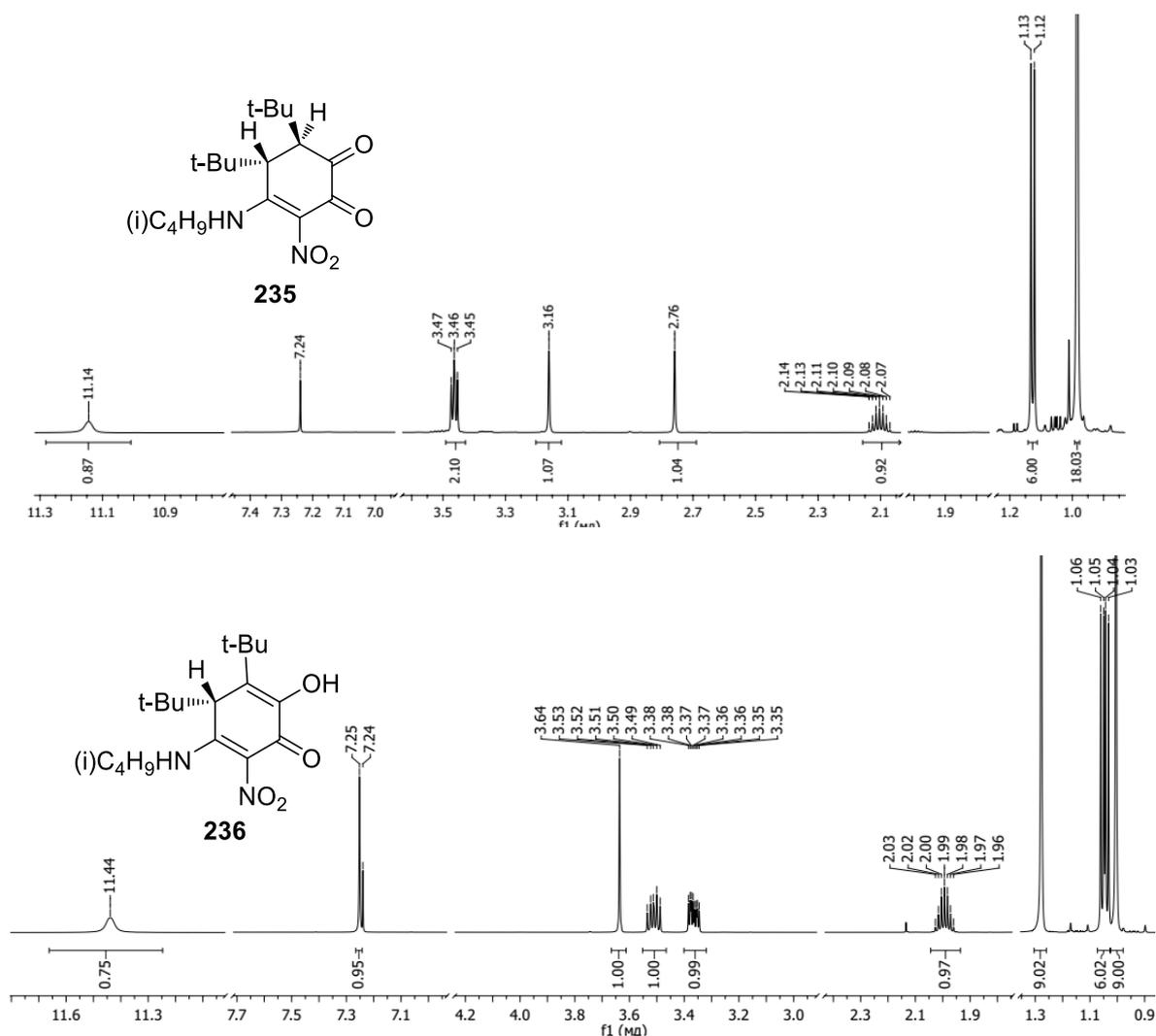


Рисунок 3 – Фрагмент ЯМР  $^1\text{H}$  спектра соединений **235**, **236**

Данное явление хорошо согласуется с уравнением Карплуса,  $J = A\cos^2\omega - B\cos^2\omega + C$ . Первые два члена в уравнении — это карплусовские термы; постоянная  $C$  в уравнении Карплуса считается равной нулю. Таким образом подставив значение  $\cos 90^\circ = 0$  в уравнение, получаем значение  $J$ -константы равное 0. [114]. Сопоставление основных характеристических сигналов в ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах полученных соединений **232-244** приведены в таблице 1.

Реакцией **181** с ариламинами, проведенной в изопропанол при тех же условиях, был также получен изомер 2-гидрокси-2,5-диенона **230**, при этом образования изомеров **231** не происходило (Схема 89).

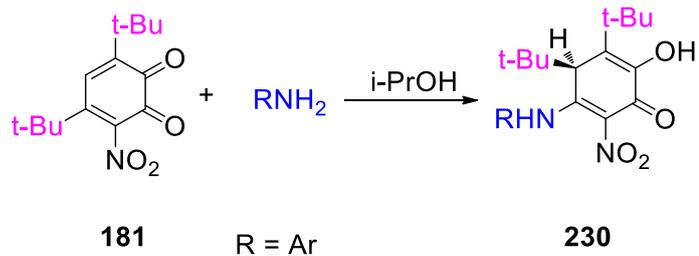
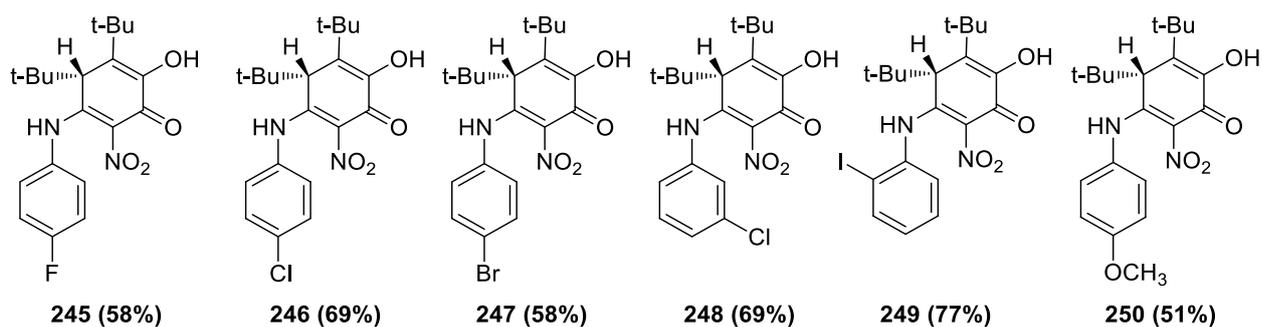


Схема 89 – Синтез 3,4-ди(*tert*-бутил)-2-гидрокси-6-нитро-5-(3-ариламино)циклогекса-2,5-диенона **230**.



Структуры соединений **245-250** подтверждены данными ЯМР, масс-спектрологии и рентгеноструктурного анализа (Рисунок 4).

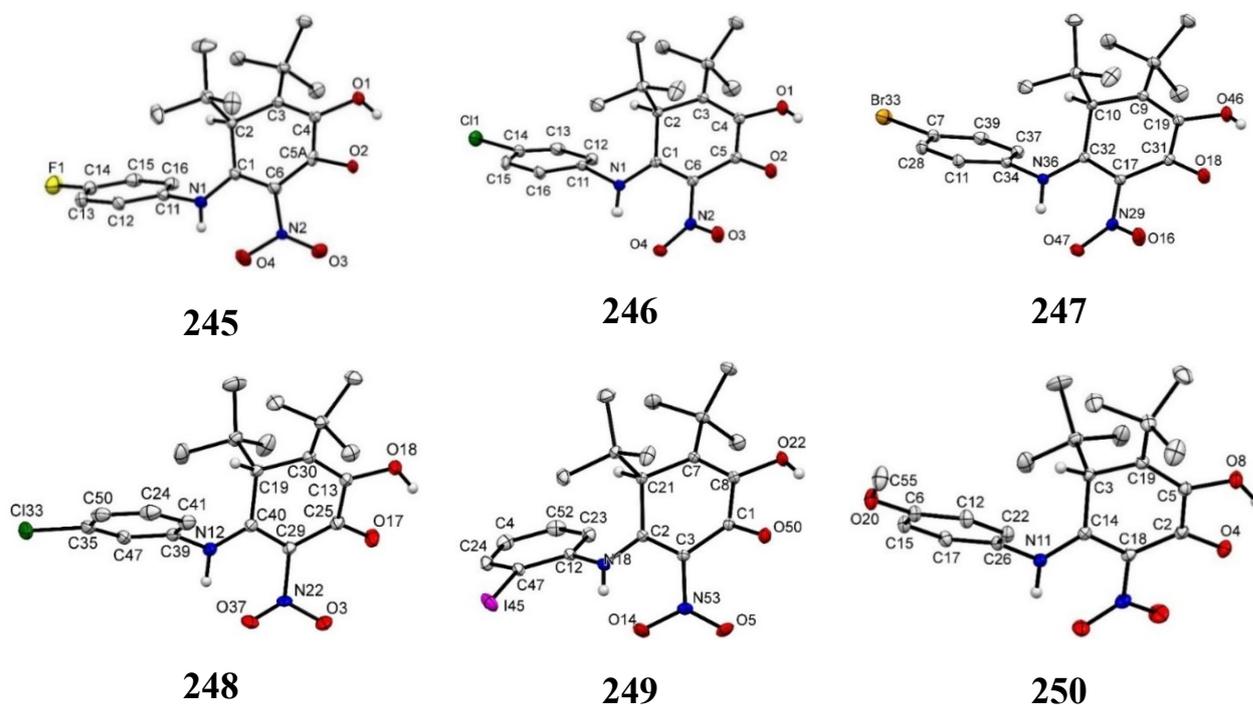


Рисунок 4 – Молекулярное строение соединений **245-250**.

Сопоставление основных характеристических сигналов в ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах полученных соединений **245-250** приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Выбранные данные ЯМР  $^1\text{H}$  спектров соединений **245-250**

№	<u>NH</u>	<u>C-H</u> (в кольце)	<u>OH</u>	<u>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub></u>
<b>245</b>	12.40 (с, 1H)	3.79 (с, 1H),	7.24 – 7.21 (м, 2H)	1.26 (с, 9H), 0.88 (с, 9H)
<b>246</b>	12.34 (с, 1H)	3.81 (с, 1H)	7.17 (с, 1H)	1.27 (с, 9H), 0.88 (с, 9H)
<b>247</b>	12.31 (с, 1H)	3.81 (с, 1H)	7.17 (с, 1H)	1.27 (с, 9H), 0.88 (с, 9H)
<b>248</b>	12.31 (с, 1H)	3.85 (с, 1H),	7.15 (с, 1H)	1.29 (с, 9H), 0.89 (с, 9H)
<b>249</b>	12.29 (с, 1H)	3.83 (с, 1H)	7.18 – 7.14 (м, 2H)	1.30 (с, 9H), 0.91 (с, 9H)
<b>250</b>	12.42 (с, 1H)	3.85 (с, 1H)	7.21 (с, 1H)	1.27 (с, 9H), 0.88 (с, 9H)

Обоснование двухстадийного превращения, приводящего к 3-нитроциклогекс-3-ен-1,2-дионам **230**, представлено на схеме 90, которая подчеркивает особую роль катионного (электронодефицитного) центра C4 в исходно образованном аддукте **181a**. Электронная структура **181a** аналогична структуре основных катионных интермедиатов Вагнера-Меервейна [115,116], в частности пинаколиновой [117,118] и семипинаколиновой [119] перегруппировок, в которых за образованием карбокатиона следует 1,2-миграция C-C связи. Высокоуровневые расчеты DFT, выполненные для реакции хинона **181** с аммиаком, позволяют глубже понять детали энергетического профиля и структуры промежуточных продуктов этого превращения (схема 91, рисунок 6).

Атака амином по C5-центру **181** приводит к образованию стабильного катиона **181a** с заметно удлиненной связью C-C 5-(*трет*-бутильной) группы с кольцом. Ближайшая энергетическая стационарная точка на поверхности потенциальной энергии реакции задается структурой переходного состояния **TS2** для 1,2-сдвига алкильной группы, имеющей удлиненные связи C-C внутри трехчленного кольца, типичные для этого типа катион-опосредованных

перегруппировок [115,116,120]. Переходное состояние **TS2** обеспечивает синхронную миграцию 5-(*tert*-бутильной) группы к соседнему центру C4, а протона от 5-аммонийгруппы к кислороду 6-нитрогруппы. Последующие смещения протона либо на C3-центр, либо на один из карбонильных атомов кислорода приводят к образованию основной таутомерной формы продукта перегруппировки.

Значительное энергетическое преимущество продукта реакции перед исходными реагентами свидетельствует о термодинамическом характере процесса. В то время как первая стадия реакции присоединения по Михаэлю требует преодоления относительно низкого энергетического барьера (**TS1**), ее вторая стадия, 1,2-сдвиг *tert*-бутильной группы, связана с энергетическим барьером (**TS2**) около 30 ккал/моль. (31,7 ккал/моль, B3LYP/6-311++G(d,p), 26,8 ккал/моль с учетом дисперсионных взаимодействий). Эти значения сопоставимы с найденными на основе расчетов MP2/6-31G\*\*//RHF/6-31G 1,2-миграции алкильных групп в протонированных 1,2-диолах, моделирующих ключевую стадию пинаколовой перегруппировки [121]. Еще более высокие энергетические барьеры (38-47 ккал/моль), рассчитанные на высоком уровне приближения, аналогично используемому в настоящей работе, недавно были получены для 1,2-сдвигов алкильных групп, происходящих в процессе семипинаколовых перегруппировок *cis*- конденсированных  $\beta$ -лактамдиолов [120]. Как уже упоминалось выше, барьер для внутримолекулярной прототропной таутомеризации гидроксильной **230** и дионовой **231** форм слишком высок, чтобы его можно было преодолеть в условиях эксперимента. Однако в водно-спиртовых растворах этот процесс, по-видимому, реализуется как межмолекулярное превращение, опосредованное растворителем. Расчеты, выполненные для перегруппировки  $\mathbf{230} + \mathbf{H_2O} \rightleftharpoons \mathbf{231} + \mathbf{H_2O}$  действительно показали, что включение в реакцию переноса протона даже одной молекулы воды обеспечивает резкое снижение энергетического барьера (рисунок 5).

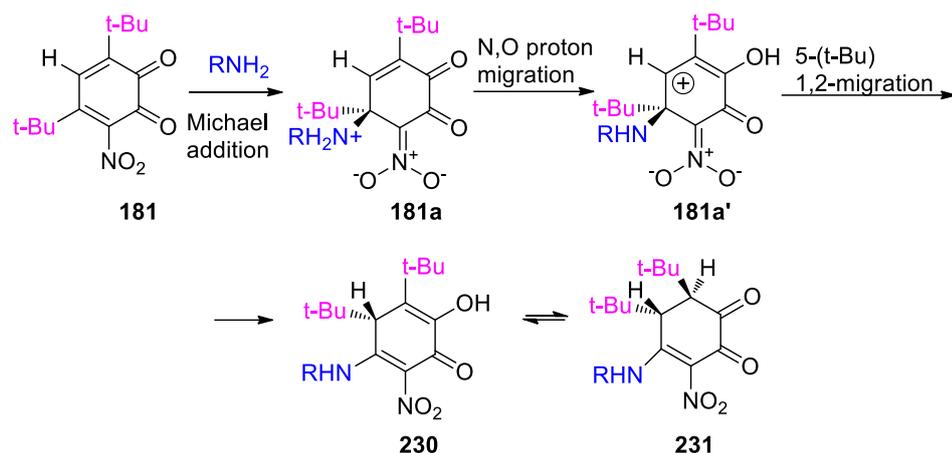


Схема 90 – Вероятный двухстадийный механизм синтеза 4-амино-5,6-ди-(*трет*-бутил)-3-нитроциклогекс-3-ен-1,2-дионов.

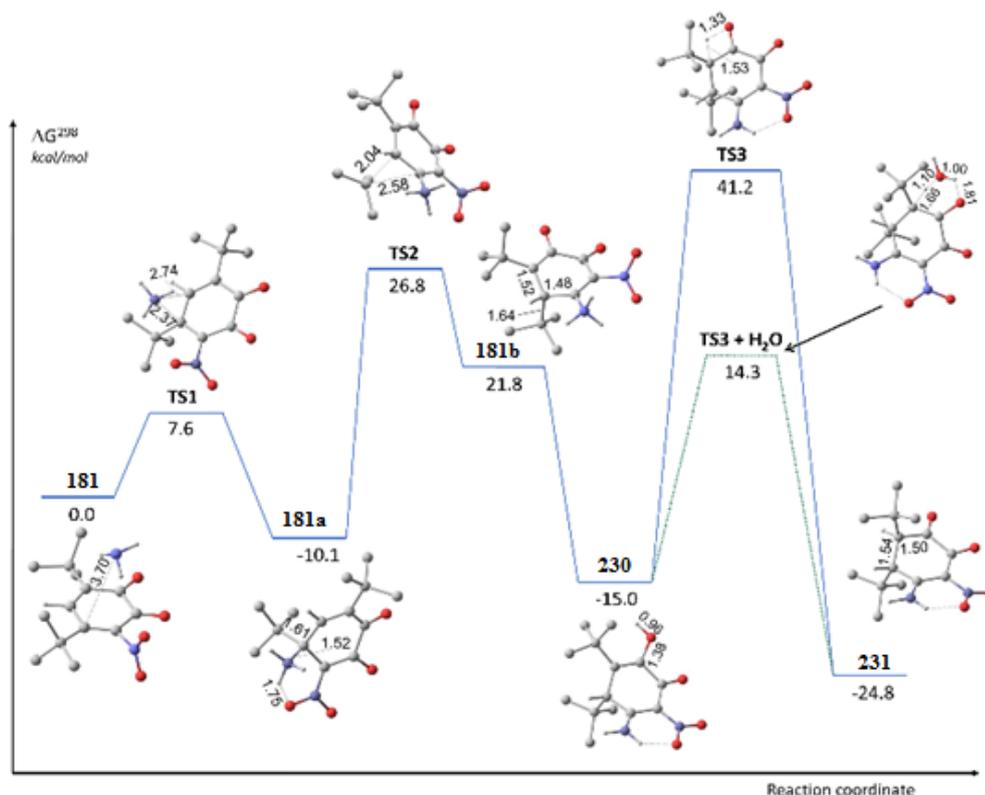


Рисунок 5 – Энергетический профиль реакции присоединения аммиака к 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинону, рассчитанный по методу DFT B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p) метод [122]. Для наглядности *трет*-бутильные заместители изображены без водородов. TS3+H<sub>2</sub>O – структура переходного состояния реакции в присутствии молекулы воды.

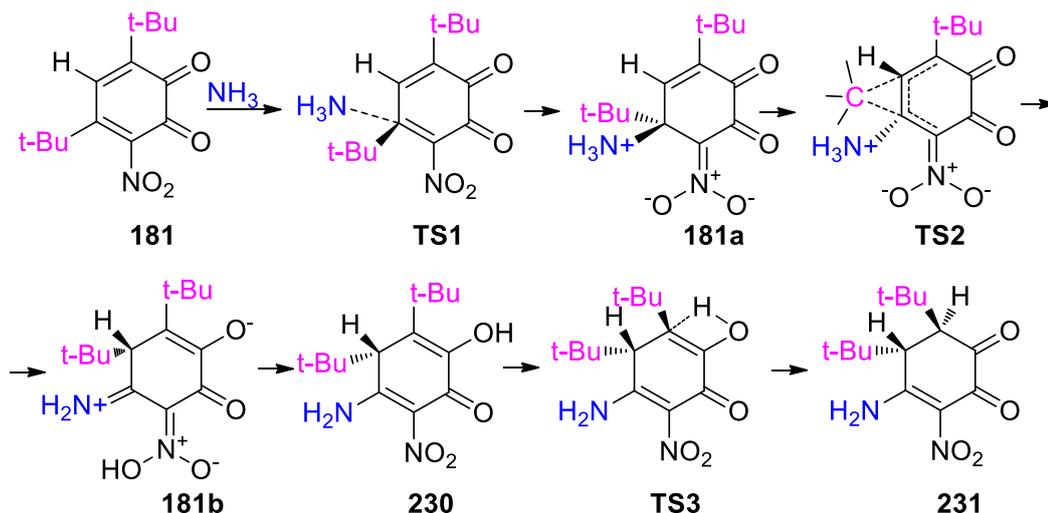


Схема 91 – Представление механизма реакции на основе расчетных данных.

Таким образом, было показано, что стерически заблокированный путь присоединения по типу Михаэля реакции 3,5-ди-(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона с N-нуклеофилами может быть активирован путем повышения электрофильности хинона введением нитрогруппы. Взаимодействие 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона **181** с аммиаком и первичными алифатическими и ароматическими аминами протекает как двухстадийный процесс, в котором начальное присоединение амина к наиболее электрофильному углеродному центру C5 синхронизировано с 1,2-миграцией 5-(*трет*-бутильной) группы в соседнее положение C4 кольца. Эта реакция позволила получить широкий ряд стабильных прототропных изомеров 4-амино-5,6-ди(*трет*-бутил)-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-дионон. По-видимому, такой подход к деблокированию в стерически затрудненных ортохинонах ингибированного канала реакции присоединения типа Михаэля может быть расширен за счет введения в их кольца других электроноакцепторных групп (например,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}$ ) и тестирования реакций с другими нуклеофильными агентами.

## 2.1.2. Реакция 3,5-ди-(*tert*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с вторичными алифатическими аминами

При взаимодействии эквимольных количеств 3,5-ди-(*tert*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона **181** с вторичными аминами в изопропанол образует сложная смесь продуктов трех типов **251-256** (Схема 92). Изменение условий проведения синтеза (температуры и времени реакции) не приводит к существенному изменению состава и выходов ее продуктов. Что интересно, в этой реакции образуются и продукты сужения цикла хинона до пятичленного **254,255**.

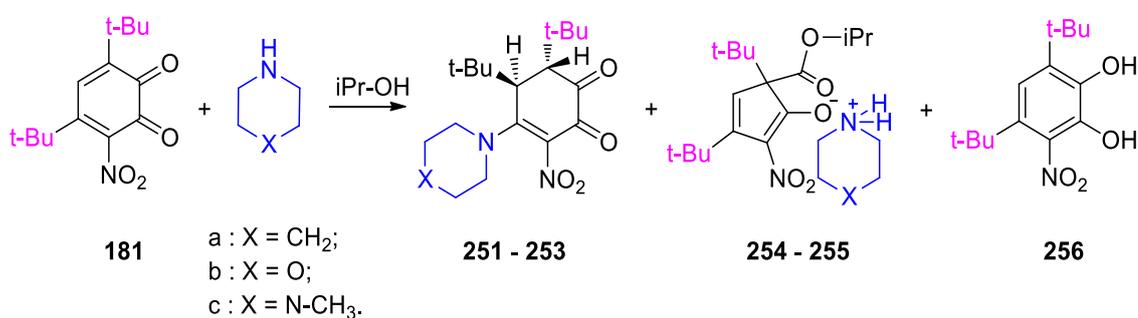
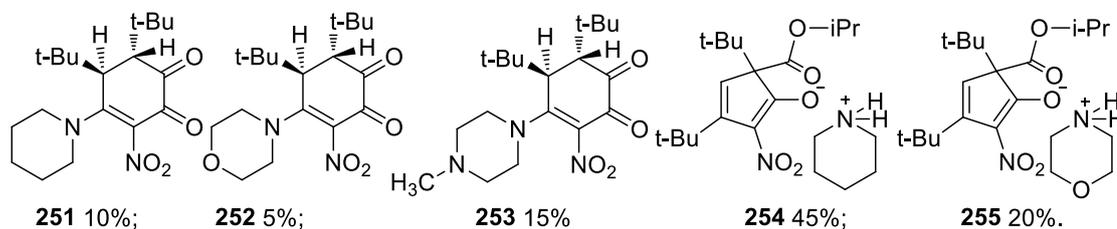


Схема 92



Строение соединений **251-252** и **254-255** было установлено методом рентгеноструктурного анализа (Рисунки 6 и 7).

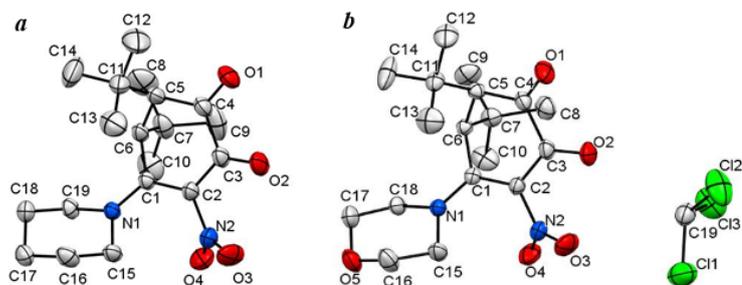


Рисунок 6 – Молекулярное строение соединений **251** (a) и **252** (b).

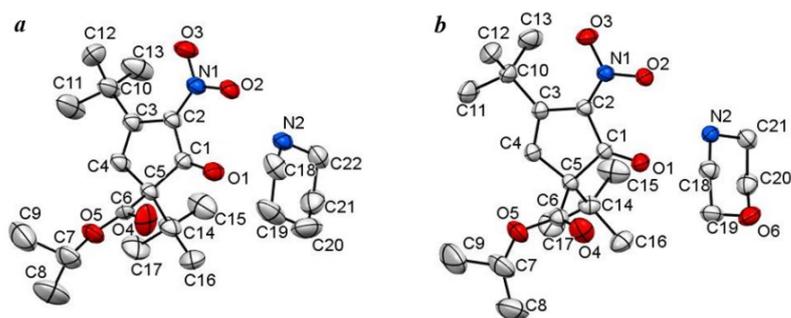


Рисунок 7 – Молекулярное строение соединений **254** (a) и **255** (b).

Рентгеноструктурный анализ показал, что в соединении **285** шестичленный цикл C1-C2-C3-C4-C5-C6 за счет пространственного напряжения, вызванного наличием *трет*-бутильных групп в соседних позициях у атомов C5 и C6, соответственно, образует конформацию «ванна» с выходом атомов C3 и C6 из плоскости цикла. Длины связей C1-C2 и C2-C3 равны 1,417(3) и 1,432(4) Å, тогда как остальные длины связей равны 1,506(4)–1,557(3) Å и соответствуют одинарным связям углерод-углерод в циклогексане. Длины связей C3-O2 и C4-O1 равны 1,223(3) и 1,208(3) Å и соответствуют бензохиноновой форме [123]. Двугранный угол C11-C5-C6-C7 равен 149,13° и демонстрирует существующие в молекуле пространственные напряжения. Строение соединения **251** сходно со строением соединения **252**.

Соединения **254** и **255** теряют катион морфоминия/пипиридиния под действием водного раствора гидроксида натрия, в результате чего образуют устойчивую твердую соль **257** (Схема 93).

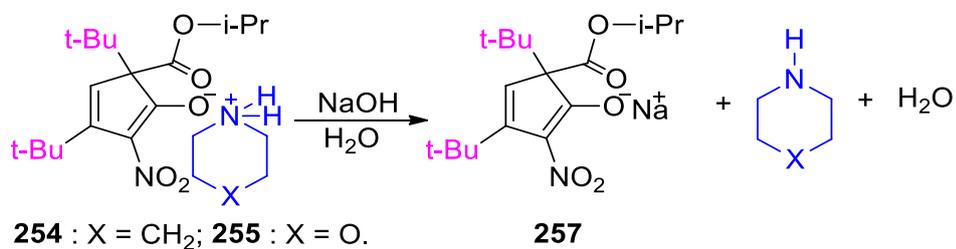


Схема 93

Из ЯМР  $^1\text{H}$  спектров **254,257** видно присутствие сигналов одного и того же катиона, рисунок 8,9. Аналогичное проявление сигналов аниона соли **290** наблюдалось в масс спектрах высокого разрешения для соединений **254,255**.

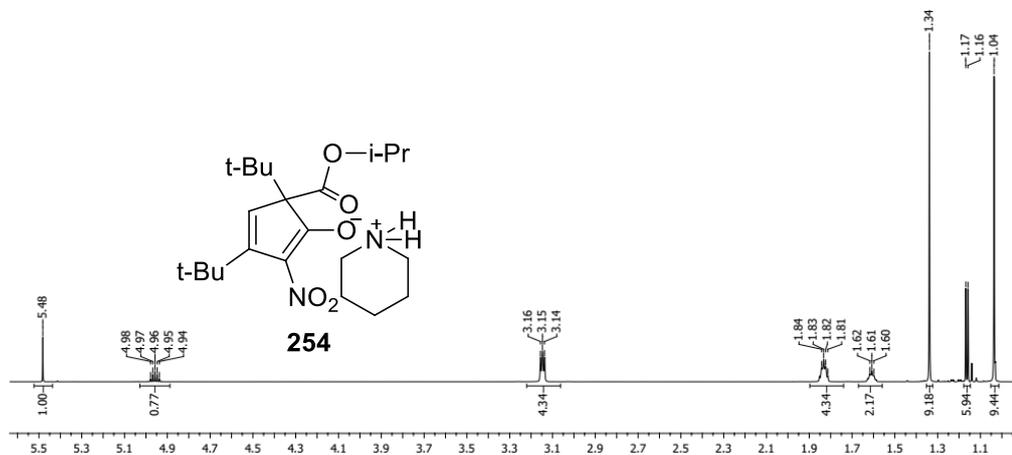


Рисунок 8 – Фрагмент ЯМР  $^1\text{H}$  спектров соединений **254**.

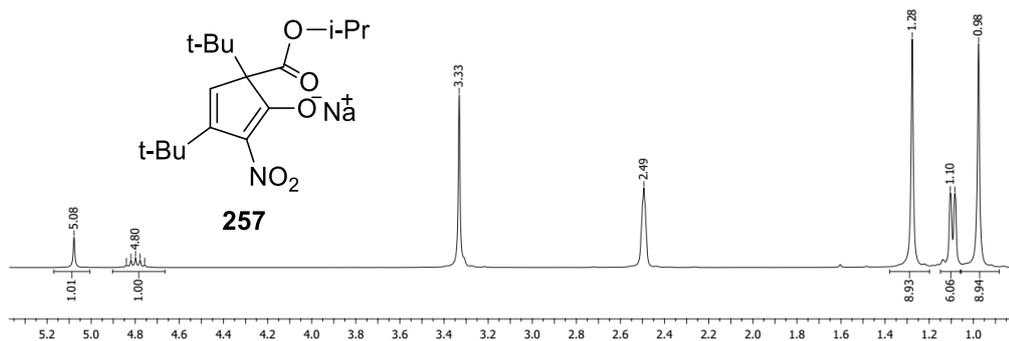


Рисунок 9 – Фрагмент ЯМР  $^1\text{H}$  спектров соединений **257**.

При использовании трехкратного избытка морфолина реакция протекала с восстановлением нитрохинона и образованием морфолин-4-иум 3,5-ди-*tert*-бутил-2-гидрокси-6-нитрофенолата **258**, соединение представляло собой оранжевые кристаллы ромбической формы, устойчивые в лабораторных условиях, соединение нерастворимо в воде. (Схема 94).

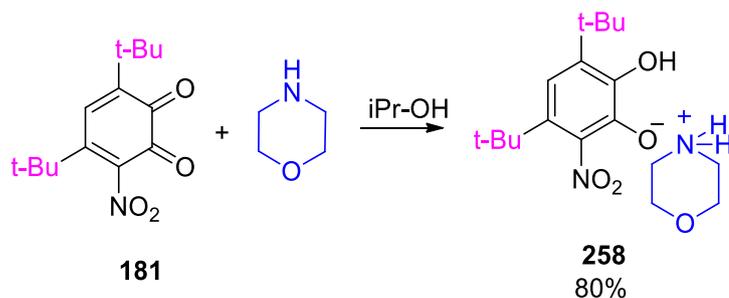


Схема 94

Стоит отметить, что механизм образования соединений **251-253** аналогичен описанному выше механизму для реакции 3,5-ди-(*tert*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с первичными аминами (Схема 91). В случае образования производных цикlopента-1,3-диена **254-255** реакция включает разрыв  $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  связи и нуклеофильную атаку алкоголята по ANRORC механизму, включающему гетеролитический разрыв связи. (Схема 95).

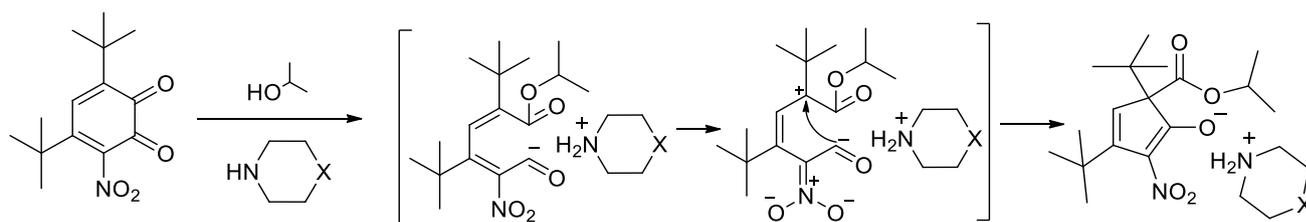
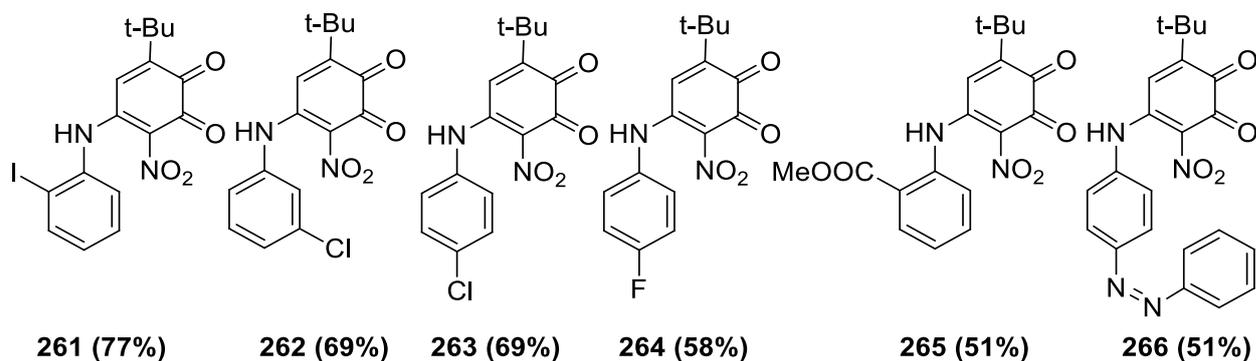
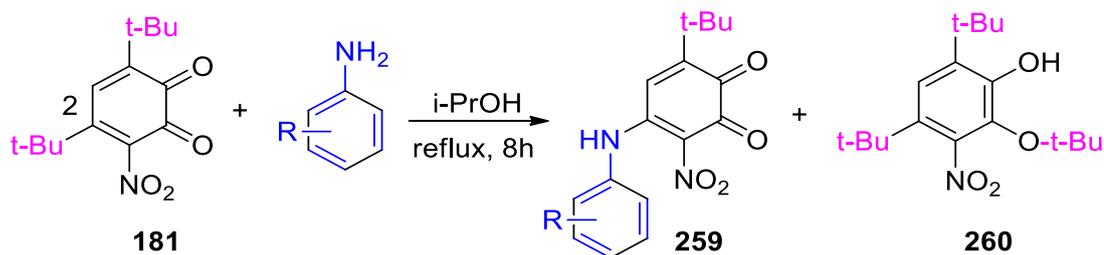


Схема 95

Реакция 3,5-ди-(*tert*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона **181** со вторичными аминами (пиперидином, морфолином, 1-метилпиперазином) в среде изопропилового спирта включает присоединение амина по типу Михаэля с последующим сигматропным 1,2 сдвигом *tert*-бутильной группы, и параллельное направление к сужению цикла хинона по ANRORC механизму, ведущее к производным цикlopента-1,3-диена. Продукты реакции **251-258** охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ИК-спектроскопии, элементным анализом. Молекулярная структура соединений **251-252** и **254-255** установлена методом рентгеноструктурного анализа.

### 2.1.3. Образование 3-(*трет*-бутил)-5-ариламино-6-нитроциклогекса-2,5-диен-1,2-дионов

В некоторых случаях, описанных выше, продукты реакции содержат также следовые количества 3-(*трет*-бутил)-5-ариламино-6-нитроциклогекса-2,5-диен-1,2-дионов **259**, образующихся из **230** за счет миграции *трет*-бутильной группы в карбонильную группу хинона **181**. Хотя нерадикальные реакции *O*-алкилирования нетипичны для хинонов, в литературе описаны отдельные примеры электрофильного алкилирования [124,125]. Поэтому было предположено, что можно было бы перенаправить реакцию в сторону нитроаминохинонов **259** путем удвоения первоначально внесенных эквимольных количеств нитрохинона **181** и действительно обнаружили, что длительное нагревание изопропанольного раствора смеси производных с арильным заместителем при атоме азота **230** и **181** обеспечивает образование **261-266** с хорошими выходами (Схема 96).



Структуры соединений **261-266** подтверждены данными ЯМР (Таблица 3), масс-спектропии и РСА для **262** ( $R = m\text{-Cl}$ ) (Рисунок 10). Сопоставление основных характеристических сигналов в ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах полученных соединений **261-266** приведены в таблице 3.

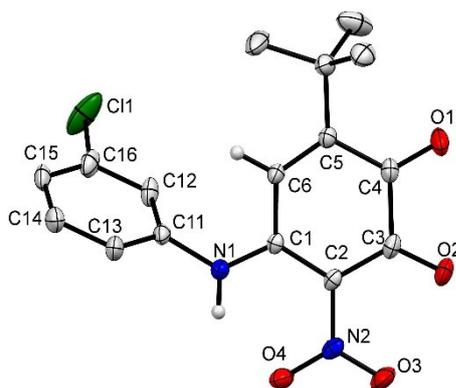


Рисунок 10 – Молекулярное строение 6-(*tert*-бутил)-4-((3-хлорфенил)амино)-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-диона **262** со схемой нумерации атомов.

Таблица 3 – Выбранные данные ЯМР  $^1\text{H}$  спектров соединений **261-266**

№	$\text{NH}$	5- $\text{C}-\text{H}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
<b>261</b>	12.20 (с, 1H)	6.74 (с, 1H)	1.14 (с, 9H)
<b>262</b>	13.07 (с, 1H)	6.98 (с, 1H)	1.17 (с, 9H)
<b>263</b>	12.39 (с, 1H)	6.95 (с, 1H)	1.18 (с, 9H)
<b>264</b>	12.39 (с, 1H)	6.93 (с, 1H)	1.17 (с, 9H)
<b>265</b>	12.34 (с, 1H)	6.96 (с, 1H)	1.18 (с, 9H)
<b>266</b>	12.53 (с, 1H)	7.08 (с, 1H)	1.20 (с, 9H)

Таким образом было выяснено, что использование анилинов, в реакции с двукратным избытком 3,5-ди-(*tert*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона **181** приводит к дезалкилированию 6-гидрокси-2-нитроциклогекса-2,5-диенонов **245-250** с образованием 6-(*tert*-бутил)-4-(ариламино)-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-дионов **261-266**.

## 2.2. Реакция 3,5-ди-(*tert*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с первичными ароматическими аминами и ацетоном

Сильные электронодонорные амино- или ариламиногруппы в хиноновом кольце существенно влияют на реакционную способность хинонов и, в случае наличия в кольце других заместителей, склонных к реакциям внутримолекулярной циклизации, обеспечивают образование ряда специально сконструированных карбонилсодержащих хинолинов, индола и другие азотсодержащие гетероциклические системы [126]. Предполагалось, что полученные нитроаминохиноны **261-266** могут быть использованы в качестве подходящего исходного материала для синтеза новых гетероциклических систем при условии правильной функционализации их ариламинофрагментов таким образом, чтобы обеспечить возможность следующих стадий циклизации. Для этого могут подойти реакции хинонов с метиленактивными соединениями [126,127,128], направленные на аминогруппу или центр C(4). С учетом этого была исследована реакция хинонов **261-266** с ацетоном (взятым в избыточном количестве) и обнаружили, что выдерживание изопропанольного раствора компонентов при температуре кипения с обратным холодильником в течение 2-8 часов приводит к образованию производных новой 1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дионовой гетероциклической системы **267** (Схема 97).

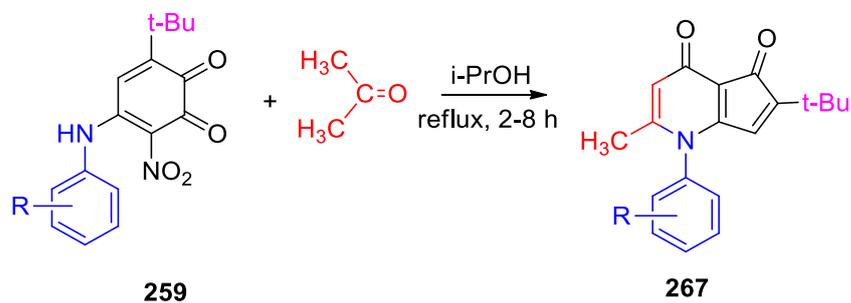


Схема 97 – Синтез 6-(*tert*-бутил)-2-метил-1-арил-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дионов **267**.

Среди большого разнообразия изученных ранее 4-(1H)-пиридонов с конденсированными карбо- и гетероциклическими пятичленными кольцами [129,130,131] единственным примером ранее известного соединения, содержащего 2,3-циклопентадиеноновый фрагмент, является 2-(*tert*-бутил)-6,8-диметил-5H-пиридино[1,2a]индол-3,4-дион, выделенный как один из продуктов конденсации хинона **181** с производным 2,3,3-триметилиндолина [89].

Учитывая, что реакции, описанные на схемах 97 и 98, протекают в условиях, общих для обеих реакционных систем, эти процессы были объединены введением двукратного избытка 3,5-ди-(*tert*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона **181** в однореакторное взаимодействие с ариламинами в растворе изопропанол, ацетон (1:1) (схема 98).

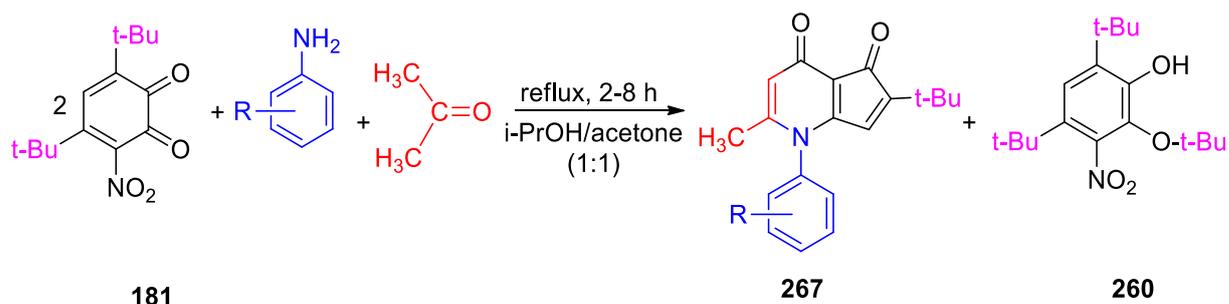
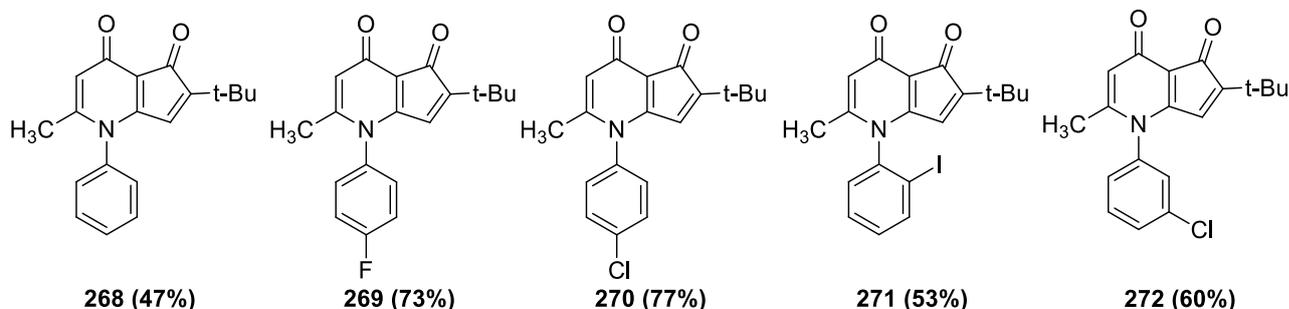
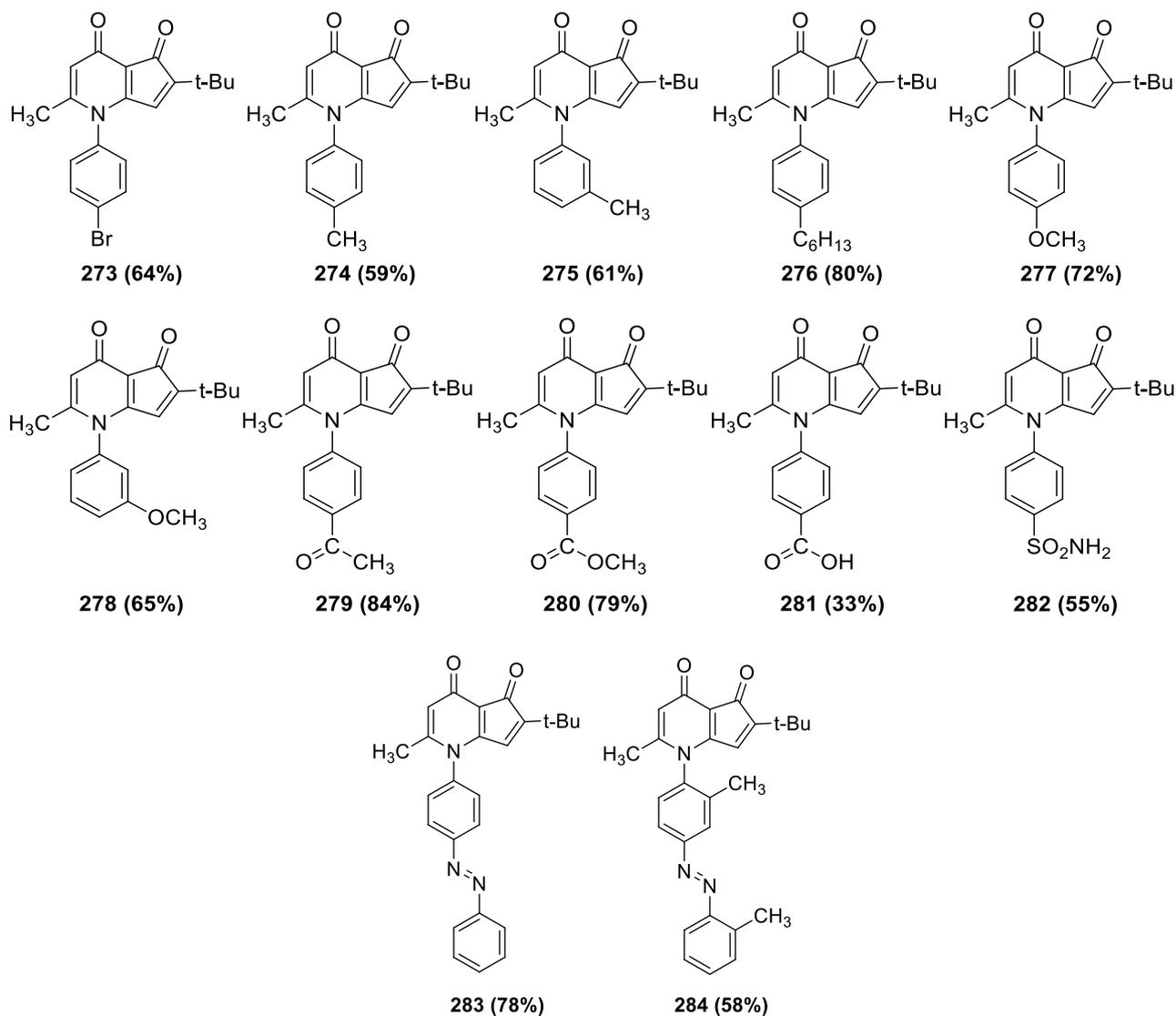


Схема 98 – Однореакторный синтез 1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дионов **267**.

Разнообразие аминов, вводимых в реакцию, и ее широкий спектр субстратов демонстрирует перечень полученных производных 1H-циклопента[b]пиридин-4,5-диона **268-284**.





Использование дитероацетона в качестве реагента позволяет ввести дейтероатомы водорода в 3 и 4- $\text{CH}_3$  положения молекулы, тем самым показать фрагмент, встраиваемый в 1H-циклопента[б]пиридин-4,5-дион из ацетона (Схема 99, рисунок 13).

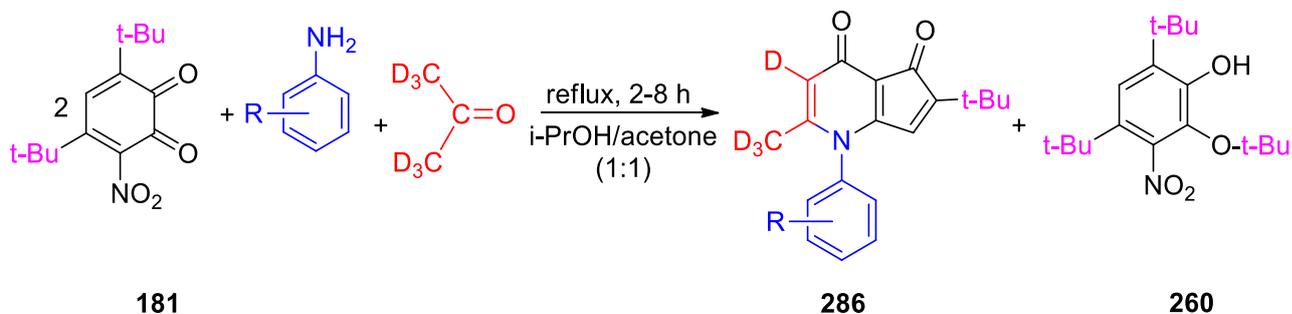
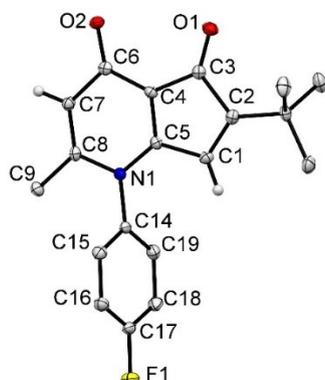
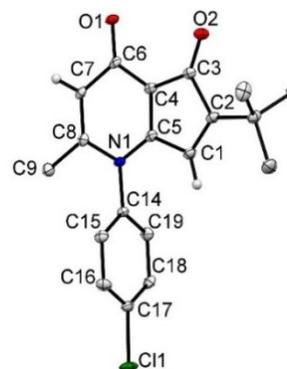


Схема 99 – Синтез 6-(*трет*-бутил)-2-метил-1-(4-хлорфенил)-1H-циклопента[б]пиридин-4,5-диона **286**.

Строение соединений **267** как производных системы 4-амино-5,6-ди(*трет*-бутил)-3-нитроциклогекс-3-ен-1,2-диона установлено методами ЯМР, ИК, масс-спектрологии, а так же рентгеноструктурным анализом соединений **269**, **270**, **283** (Рисунок 11-12).



**269 (A)**



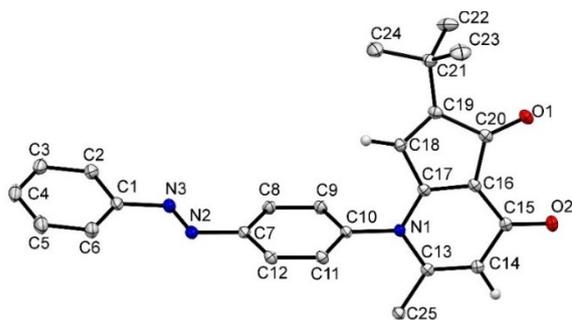
**270 (B)**

Рисунок 11 – А – Форма и выбранные длины связей молекулы 6-(*трет*-бутил)-2-метил-1-(4-фторфенил)-1Н-циклопента[*b*]пиридин-4,5-диона **269**.

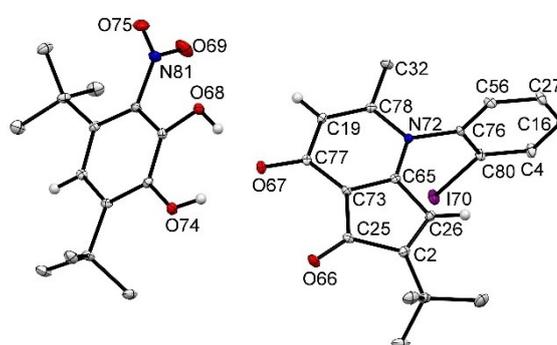
Выбранные длины связи: O(2)-C(6) 1,250 Å, O(1)-C(3) 1,217 Å, N(1)-C(5) 1,350 Å, N(1)-C(8) 1,401 Å соответствуют двойным связям [123].

Бициклический фрагмент **269** плоский, торсионный угол C(5)-N(1)-C(14)-C(15) равен 102,0°, а сумма валентных углов при N(1)-центре равна 360°.

Б – Форма молекулы 6-(*трет*-бутил)-2-метил-1-(4-хлорфенил)-1Н-циклопента[*b*]пиридин-4,5-диона **270** со схемой нумерации атомов.



**283 (A)**



**285 (B)**

Рисунок 12 – А – Молекулярная структура молекулы (Е)-6-(*трет*-бутил)-2-метил-1-(4-(фенилдиазенил)фенил)-1Н-циклопента[*b*]пиридина-4,5-диона **283** со схемой нумерации атомов. Выбранные длины связи: O(2)-C(6) 1,244 Å, O(1)-C(3)

1,218 Å, N(1)-C(5) 1,35 Å, N(1)-C(8) 1,397 Å. Торсионный угол C(5)-N(1)-C(14)-C(15) равен  $-101,7^\circ$ . **Б** – Молекулярная структура Н-комплекса **285** 4,6-ди-*трет*-бутил-3-нитробензен-1,2-диола с 6-(*трет*-бутил)-1-(2-иодофенил)-2-метил-1Н-циклопента[б]пиридин-4,5-дионом **271**.

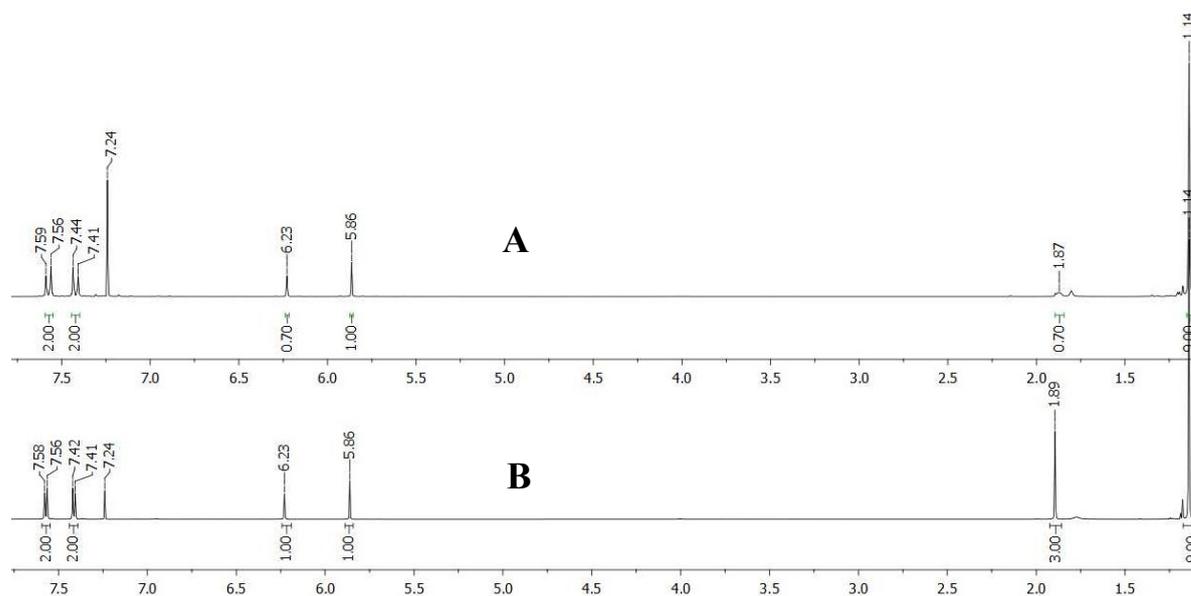


Рисунок 13 – ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 1Н-циклопента[б]пиридин-4,5-диола **270** (**В**) и его дейтерированного производного **286** (**А**).

Сопоставление основных характеристических сигналов в ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах полученных содинений **268-284** приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Выбранные данные ЯМР  $^1\text{H}$  спектров соединений **268-284**

№	3-C-H	7-C-H	2-CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>268</b>	6.28 (с, 1H)	5.83 (с, 1H)	1.90 (с, 3H)	1.12 (с, 9H)
<b>269</b>	6.20 (с, 1H)	5.85 (с, 1H)	1.88 (с, 3H)	1.13 (с, 9H)
<b>270</b>	6.23 (с, 1H)	5.86 (с, 1H)	1.89 (с, 3H)	1.14 (с, 9H)
<b>271</b>	6.50 (с, 1H)	5.74 (с, 1H)	1.86 (с, 3H)	1.11 (с, 9H)
<b>272</b>	6.26 (с, 1H)	5.86 (с, 1H)	1.91 (с, 3H)	1.15 (с, 9H)
<b>273</b>	6.28 (с, 1H)	5.86 (с, 1H)	1.91 (с, 3H)	1.15 (с, 9H)

№	3-C-H	7-C-H	2-CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
274	6.29 (с, 1H)	5.85 (с, 1H)	1.90 (с, 3H)	1.13 (с, 9H)
275	6.29 (с, 1H)	5.84 (с, 1H)	1.91 (с, 3H)	1.13 (с, 9H)
276	6.29 (с, 1H)	5.85 (с, 1H)	1.90 (с, 3H)	1.13 (с, 9H)
277	6.27 (с, 1H)	5.88 (с, 1H)	1.91 (с, 3H)	1.13 (с, 9H)
278	6.25 (с, 1H)	5.89 (с, 1H)	1.92 (с, 3H)	1.13 (с, 9H)
279	6.45 (с, 1H)	5.91 (с, 1H)	1.98 (с, 3H)	1.18 (с, 9H)
280	6.30 (с, 1H)	5.81 (с, 1H)	1.91 (с, 3H)	1.13 (с, 9H)
281	6.26 (с, 1H)	5.96 (с, 1H)	1.89 (с, 3H)	1.09 (с, 9H)
282	6.29 (с, 1H)	5.93 (с, 1H)	1.90 (с, 3H)	1.11 (с, 9H)
283	6.36 (с, 1H)	5.94 (с, 1H)	1.99 (с, 3H)	1.15 (с, 9H)
284	6.60 (с, 1H)	5.93 (с, 1H)	2.00 (с, 3H)	1.20 (с, 9H)

Обоснование многостадийных превращений, приводящих к производным 1Н-циклопента[б]пиридин-4,5-дионовой системе **269**, представлено на схеме 100 и рисунке 14.

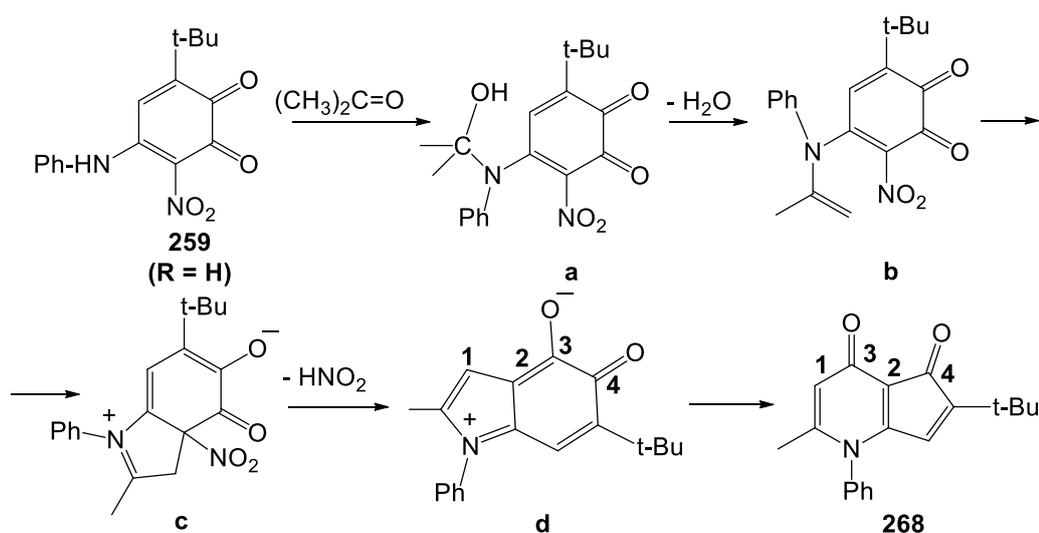


Схема 100 – Вероятный двухстадийный механизм синтеза 6-(*трет*-бутил)-2-метил-1-арил-1Н-циклопента[б]пиридин-4,5-дионов **268** по реакции 3-(*трет*-

бутил)-5-фениламино-6-нитроциклогекса-2,5-диен-1,2-дионов **259** ( $R = H$ ) с ацетоном. Стадия  $d \rightarrow 268$  предполагает образование связей между C(1), C(3) и C(2), C(4) центрами и одновременный разрыв связей C(1)-C(2) и C(3)-C(4).

Как и следовало ожидать на основании имеющихся обширных данных о нуклеофильном присоединении аминов к карбонилсодержащим соединениям [132,133,134], реакция вторичного амина **259** ( $R = H$ ) с ацетоном приводит к образованию енамина **b**. Распределение электронной плотности в **b** диктует циклизацию пятичленного кольца **c**, посредством нуклеофильного присоединения метиленовой группы **b** к атому углерода, соседнему с нитрогруппой ( $q = +0,60$ ). Как видно из энергетического профиля, представленного на рисунке 14, две последующие стадии реакции и все превращение, представленное на схеме 100 относятся к термодинамическим процессам. Конверсия  $d \rightarrow 268$ , по-видимому, относится к реакциям, запрещенным по орбитальной симметрии [135], и не может быть реализована как одностадийный процесс. Детальный механизм этой трансформации в настоящее время изучается.

Благодаря наличию в **268** 4-пиридинового фрагмента, соединения **268** проявляют ярко выраженную способность к образованию устойчивых Н-комплексов с донорами водородных связей [136]. Примером этой тенденции является своеобразное строение аддукта **285**, выделенного как побочный продукт реакции хинона **181** с о-йоданилином и ацетоном. Исходя из рентгеноструктурного анализа структура и стабильность аддукта, были оценены методом DFT [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Дионы **268** могут служить перспективными неенолизируемыми (так называемые  $\beta$ -дикетонами типа Кнёвенагеля) бидентатными лигандами [137,138,139,140] для образования бисхелатных комплексов переходных металлов и лантанидов. Большое расстояние (3,213 Å) между донорными карбонильными кислородными центрами оставляет простор для координации **268** с объемными ионами металлов с образованием устойчивых комплексов, как показывают расчеты [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

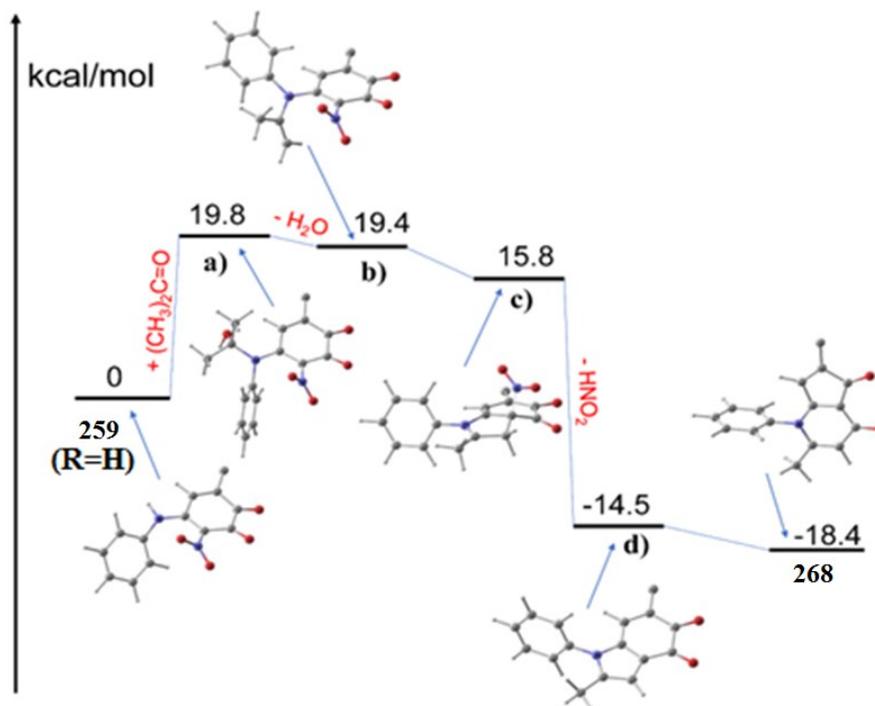


Рисунок 14 – Энергетический профиль реакции присоединения ацетона к 3-(*трет*-бутил)-5-фениламино-6-нитроциклогекса-2,5-диен-1,2-диону **259**, рассчитанный методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p) с учетом сольватации (растворитель – изопропанол) с использованием континуальной модели растворителя, определяемой объемной диэлектрической проницаемостью и атомным поверхностным натяжением [141]. Для наглядности *трет*-бутильные заместители изображены без метильных групп.

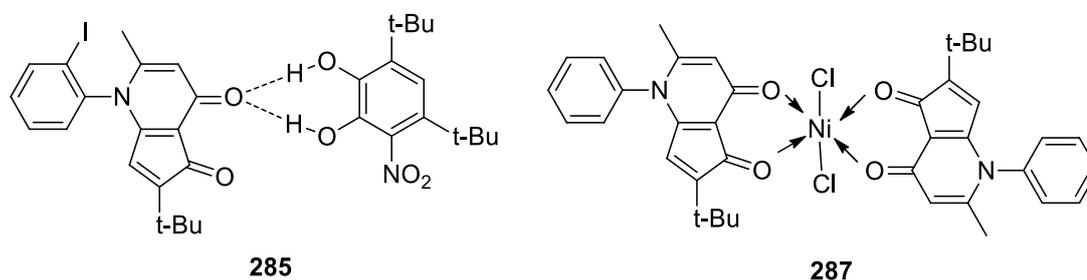


Схема 101 – Структура Н-комплекса **285** и комплекса **287**.

Таким образом, был разработан удобный одnoreакторный метод синтеза N-замещенных 1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дионов **267**. Различные ариламины, введенные в реакцию, представленную на схеме 3 позволили получить широкий

ряд производных **268-284**. Опубликованные ранее результаты взаимодействия **181** с 2,3,3-триметилиндолином [89] и вышеизложенные предварительные эксперименты позволяют надеяться, что не только ацетон, но и другие метиленактивные соединения реагируют с хиноном **181**, т.е. открывая перспективу значительного расширения субстратного диапазона изучаемой реакции. Соединения **267** содержат две соседние карбонильные группы, раздвинутые и жестко закрепленные в общей плоскости. Благодаря этой специфической молекулярной архитектуре эти соединения могут служить эффективными хелатными  $\beta$ -дикетоновыми лигандами типа Кнёвенагеля для ионов переходных и лантаноидных металлов. Учитывая, что пиридоны широко используются в разработке лекарственных средств в качестве эффективных акцепторов водородных связей [142], очень высокое сродство **267** к донорам водородных связей делает эту группу гетероциклов интересной для некоторых разделов медицинской химии.

### 2.3. Реакция 3,5-ди-(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона с *о*-фенилендиамнами

С учетом разнообразия хинон-аминных взаимодействий в настоящей работе особое внимание было обращено на ранее не изученную реакцию 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона с *о*-фенилендиамином. Реакцию исследовали в аэробных условиях, допускающих окисление образующихся промежуточных продуктов воздухом, в двух типах растворителей и при варьировании соотношения реагентов. Вероятный механизм реакции, протекающей в растворе изопропанола с образованием производного новой полициклической 10Н-хиноксалино[3,2,1-*kl*]феноксазин-10-она системы **288**, представлен на схеме 102. Реакция включает в себя образование промежуточного гетероциклического имина и дальнейшее его присоединение по типу Михаэля к менее экранированному углеродному центру хинона **1**. Структура соединения **288**, содержащего два конденсированных трициклических каркаса феноксазина и феназина, подтверждена данными ЯМР, масс-спектрометрии и РСА (рисунок 16).

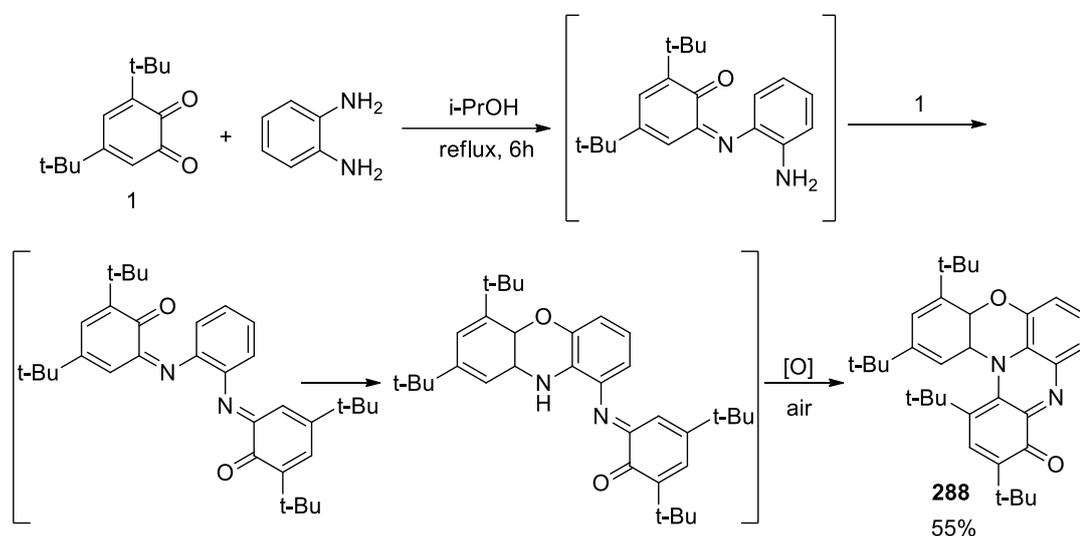


Схема 102 – Синтез 2,4,11,13-тетра-*трет*-бутил-10Н-хиноксалино[3,2,1-*kl*]феноксазин-10-она **288**

Каркас пентациклической молекулы **288** неплоский из-за стерических затруднений, создаваемых четырьмя *трет*-бутильными группами. Его цикл N1-C1-C6-O1-C14-C13 загнут вдоль оси N1-O1 под углом 38,17°. Этот изгиб не

является следствием кристаллической упаковки, а является присущей молекуле особенностью. Расчеты DFT B3LYP/6-311++G(d,p), очень хорошо воспроизводят характеристики, показанные на рисунке 16 и приводят к значению близкому к указанному выше углу, равному  $34^\circ$ . Для исходного хиноксалино[3,2,1-kl]феноксазин-10-она, лишённого двух *трет*-бутильных групп, расчетный угол изгиба падает до  $23^\circ$  (рис. 15).

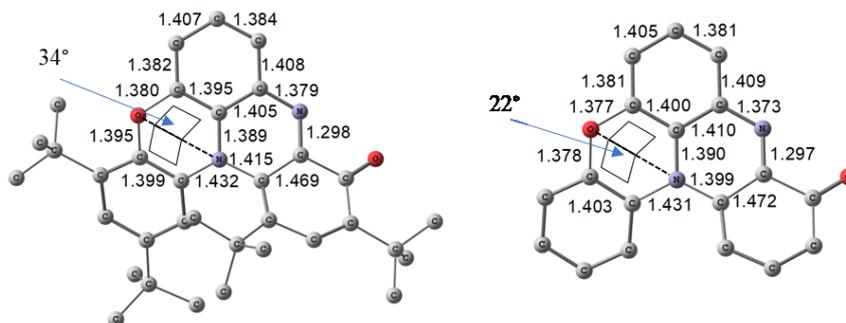


Рисунок 15 – Оптимизация геометрии молекулы **288** и **288'** методом DFT (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Реакция хинона **1** с *о*-фенилендиамином легко протекает и в растворе неполярного толуольного растворителя с образованием 2-(13-амино-2,4-ди-*трет*-бутил-12Н-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазина-12-ил)-4,6-ди-*трет*-бутилфенола **289** в качестве основного продукта.

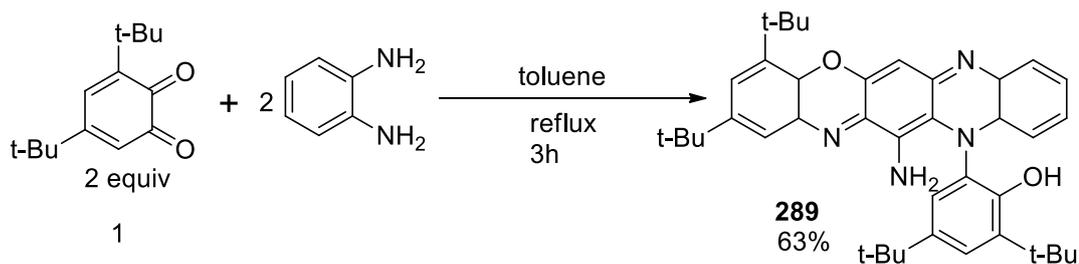


Схема 103 – Синтез 2-(13-амино-2,4-ди-*трет*-бутил-12Н-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазина-12-ил)-4,6-ди-*трет*-бутилфенола **289**.

Упомянутая зависимость реакций *о*-хинонов с аминами от строения последних проявляется в результатах взаимодействия хинона **1** с карбэтоксильным производным 1,2-фенилендиамина, проведенного в толуоле. Как показано на схеме 104, это приводит не только к ожидаемому производному **290** системы

хиноксалино[3,2,1-kl]феноксазин-10-она, но и к ранее известному [143] 1H-феноксазин-1-ону **291**, который был выделен из реакционной смеси с выходом 30% как еще один продукт этой реакции.

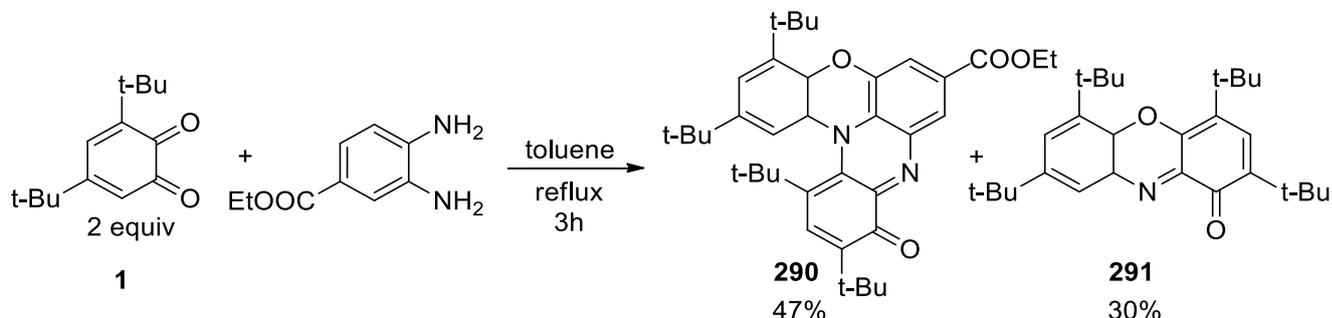


Схема 104 – Взаимодействие 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона и 4-карбэтокси-1,2-фенилендиаминa.

Зависимость результатов рассматриваемой реакции от условий ее проведения хорошо иллюстрирует резкое изменение структуры конечных продуктов при изменении соотношения реагентов. При избыточном количестве хинона **1** (2:1 по отношению к *о*-фенилендиамину) реакция в толуоле завершается не с образованием хиноксалинофеноксазина **288**, а с образованием 10-членного лактона **292** (схема 105). Структура **292** установлена методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 16).

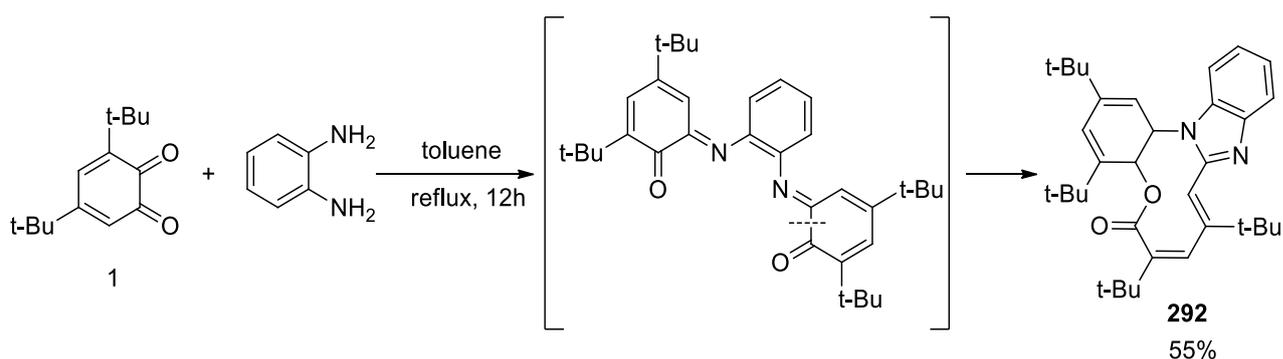


Схема 105 – Синтез 2,4,7,9-тетра-(*трет*-бутил)-6H-бензо[b]бензо[4,5]имидазо[1,2-d][1,4]оксазедин-6-диона **292**.

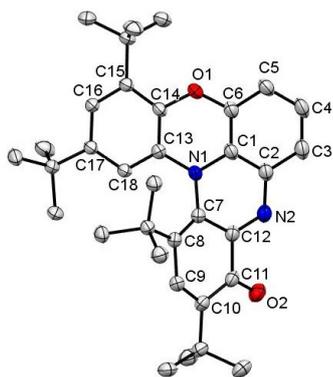
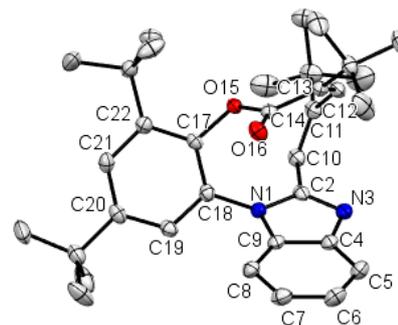
**288****292**

Рисунок 16 – Форма и выбранные длины связей молекулы 2,4,11,13-тетра-*трет*-бутил-10Н-хиноксалино[3,2,1-*kl*]феноксазин-10-она **288**. Выбранные длины связей (Å): O1-C14 1,4059(18), O1-C6 1,389(2), N1-C13 1,4275(19), N1-C1 1,3901(19). Форма и выбранные длины связей молекулы лактона **292**. Выбранные длины связей (Å): O15-C14 1,3757(11), O15-C17 1,3987(11), N1-C18 1,4277(12), N1- C2 1,3864(12).

Методом циклической вольтамперометрии исследовано окислительно-восстановительное поведение вновь синтезированных хиноксалино[3,2,1-*kl*]феноксазин-10-онов **288** и **290**. Как показано на рисунок 17, оба соединения квазиобратимо окисляются и восстанавливаются до соответствующих анион-радикалов со сдвинутым вправо на 0,06 – 0,07 В окислительно-восстановительным потенциалом **290** (таблица 5). Спектр ЭПР анион-радикала **288**, полученный спектроскопическим методом при -1,4 В, показан на рисунке 18.

Таблица 5. ЦВА-параметры 10Н-хиноксалино[3,2,1-*kl*]феноксазин-10-онов **288** и **290**.

Соединение	$E_{1/2}^{ox}$ , В	$E_{1/2}^{red1}$ , В	$E_{1/2}^{red2}$ , В
<b>288</b>	0.28	-1.27	-
<b>290</b>	0.35	-1.21	-1.45

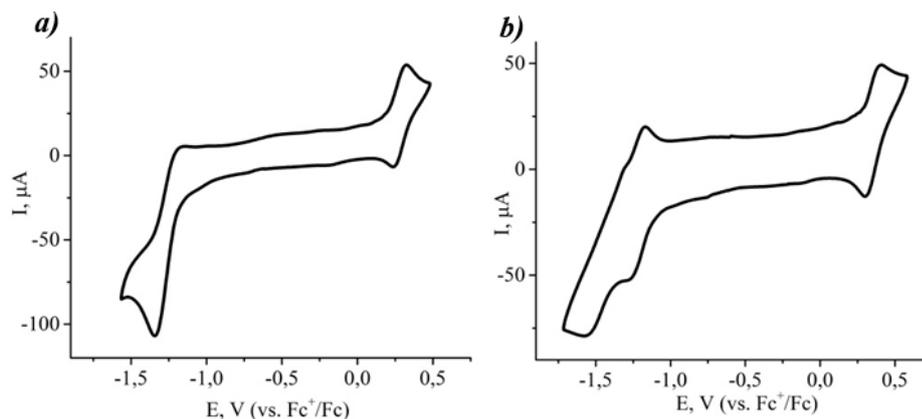


Рисунок 17 – Циклические вольтамперограммы 10Н-хиноксалино[3,2,1-kl]феноксазин-10-онов **288** (а) и **290** (б) в растворах ацетонитрила ( $\text{Bu}_4\text{NF}_6$ ,  $C = 5 \cdot 10^{-3}$  М, 50 мВ/с, РЭ – стеклоуглерод, ПЭ – Pt, ЭС – Ag/AgNO<sub>3</sub>).

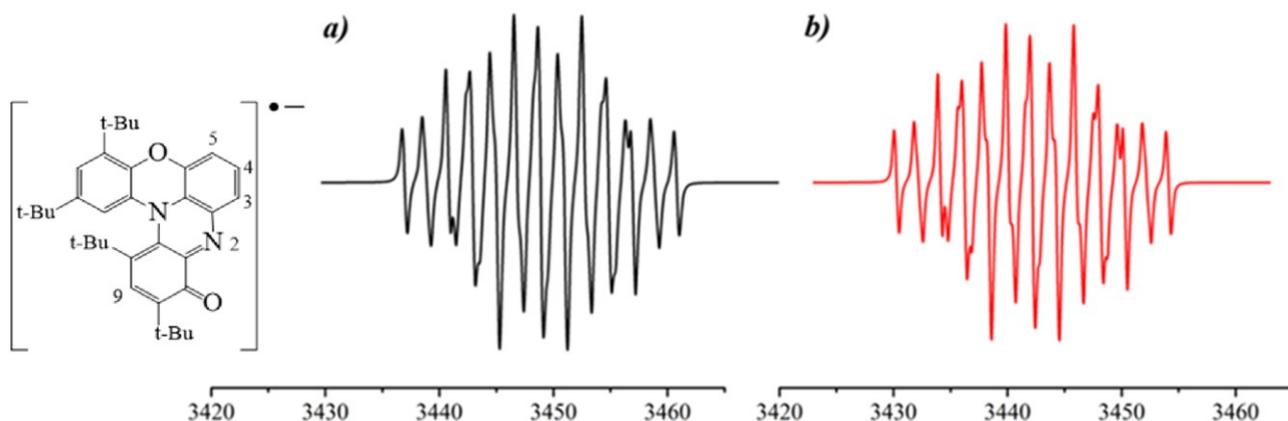


Рисунок 18 – Спектры ЭПР анион-радикала **288** (а – экспериментальный; б – расчетный;  $g = 2.00$ ,  $a^{\text{N}2} = 5.94$  Гс,  $a^{\text{H}9} = 4.31$  Гс,  $a^{\text{H}3} = 3.82$  Гс,  $a^{\text{H}5} = 2.10$  Гс,  $a^{\text{H}4} = 1.73$  Гс,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NF}_6$ ,  $E = -1.4$  В, РЭ и ПЭ – Pt, ЭС – Ag/AgNO<sub>3</sub>).

Предполагалось, что дополнительная функционализация диаминового компонента реакций, представленных на схемах 104 и 106, может привести к новым интересным структурам, так было исследовано взаимодействие хинона **1** с 4-((2-аминофенил)имино)-2,6-ди(*трет*-бутил)циклогекса-2,5-диеноном **293**, производное о-фенилендиамина, полученное его конденсацией с 2,6-ди(*трет*-бутил)-*n*-хиноном [148]. Реакция протекает легко в присутствии каталитических количеств ПТСК с получением 2,4,11-три-*трет*-бутил-3-гидрокси-12Н-хиноксалино[3,2,1-kl]феноксазин-12-она **294** (схема 5). Строение **294** установлено

методом рентгеноструктурного анализа, как показано на рисунке 5. Препаративное окисление **294**  $\text{PbO}_2$  в толуоле приводит к образованию стабильного радикала **295**, что регистрируется по спектру ЭПР (схема 107), рисунок 19).

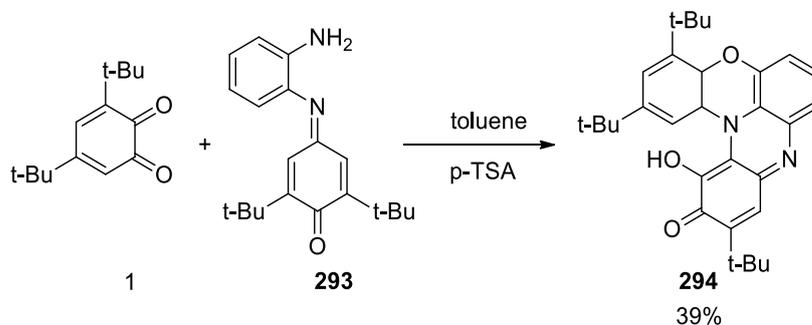


Схема 106 – Синтез 2,4,11-три-*tert*-бутил-3-гидрокси-12H-хиноксалино[3,2,1-*k*]феноксазин-12-она **294**.

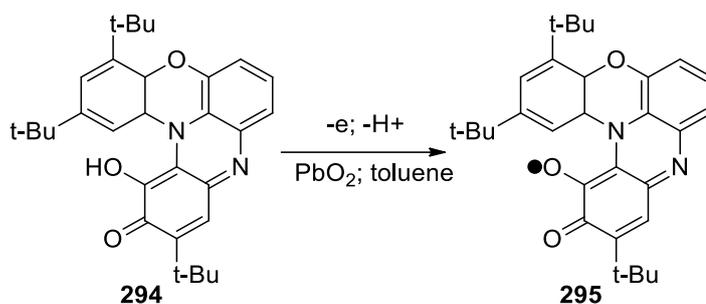


Схема 107 – Синтез радикала **295**.

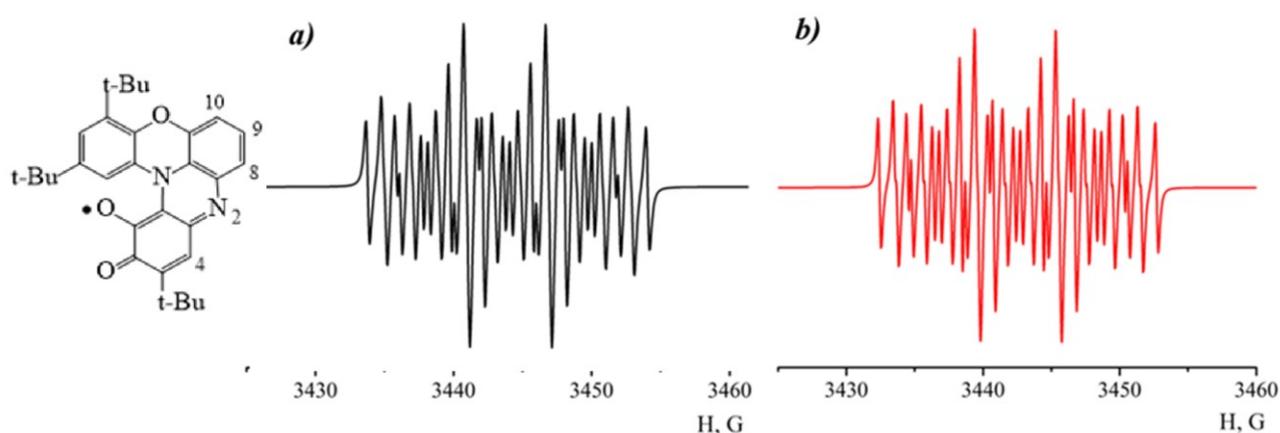


Рисунок 19 – Спектры ЭПР радикала **295** (а – экспериментальный; б – модельный);  $g = 2.00$ ,  $a^{\text{N}2} = 5.94$  Гс,  $a^{\text{H}4} = 3.95$  Гс,  $a^{\text{H}8} = 2.06$  Гс,  $a^{\text{H}10} = 1.31$  Гс,  $a^{\text{H}9} = 1.08$  Гс, толуол,  $T = 298$  К).

Ранее при изучении окислительных реакций ароматических аминов, катализируемых протонными кислотами, было обнаружено, что поведение N-фенил-о-фенилендиамина существенно отличается от поведения незамещенного диамина [144]. Поэтому была изучена реакция N-фенил-о-фенилендиамина с 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохиноном в растворе изопропанола в условиях, аналогичных тем, которые применялись для реакций с о-фенилендиамином (схема 102). В результате реакции образовались четыре основных продукта в соотношении, незначительно меняющемся в зависимости от продолжительности кипячения (схема 108, таблица 6). Соединение **296** относится к семейству 12Н-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазинов [145], тогда как производные феназина **298** и **299** аналогичны продуктам, выделяемым при окислении ароматических соединений воздухом. Амины между собой, как и предполагалось [144], образуют множественные связи С-N. Появление фрагмента  $CMe_2$  в **299** является результатом вовлечения растворителя в ход окислительной реакции. Загадочным представляется обнаружение среди продуктов спироциклического соединения **297**, строение которого было однозначно установлено рентгеноструктурным анализом (рисунок 20). Механизм реакции образования **297** определенно включает в себя участие двух молекул хинона **1**.

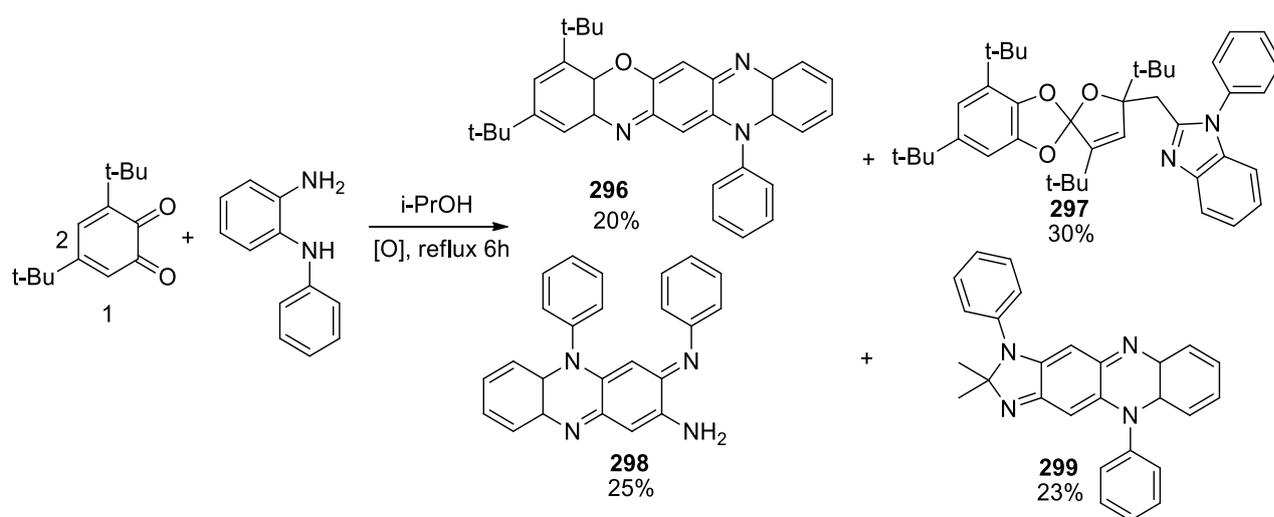
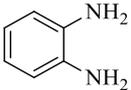
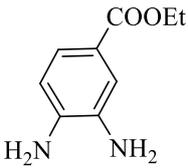
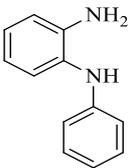
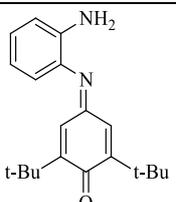


Схема 108 – Основные продукты реакции о-хинона **1** и N-фенил-о-фенилендиамина, взятых в соотношении 1:2.

Таблица 6 – Новые соединения и реакционные условия.

Амин	Растворитель	Соотношение реагентов (хинон и амин)	Время синтеза, ч.	Продукт реакции	Выход, %	
	толуол	1:1	3	<b>289</b>	63	
			12		15	
	изопропанол	1:1	1:1	3	<b>288</b>	20
				12	<b>289</b>	32
					<b>288</b>	22
					<b>289</b>	5
толуол	2:1	3	<b>292</b>	8		
		12		52		
изопропанол	2:1	6	<b>288</b>	55		
	толуол	1:1	3	<b>290</b>	47	
				<b>291</b>	30	
	изопропанол	1:1	1:1	3	<b>290</b>	5
				12	<b>291</b>	27
	толуол	2:1	2:1	3	<b>290</b>	35
				12	<b>291</b>	41
	изопропанол	2:1	2:1	3	<b>291</b>	48
				12		
	толуол	1:1	3	<b>298</b>	37	
			12	<b>299</b>	16	
	изопропанол	1:1	1:1	6	<b>296</b>	5
				6	<b>297</b>	11
				3	<b>298</b>	33
	толуол	2:1	2:1	6	<b>296</b>	7
				3	<b>298</b>	28
				12	<b>299</b>	14
	изопропанол	2:1	2:1	6	<b>296</b>	20
				6	<b>297</b>	30
				3	<b>298</b>	25
				12	<b>299</b>	23
		толуол	1:1	8	<b>294</b>	39
			2:1	12	<b>294</b>	35

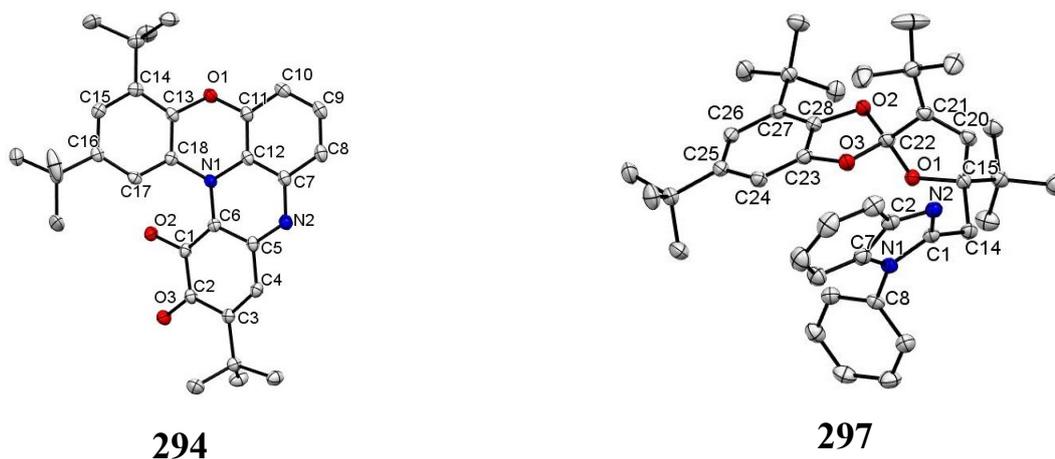


Рисунок 20 – Форма и выбранные длины связей молекулы 2,4,11-три-*трет*-бутил-3-гидрокси-12Н-хиноксалино[3,2,1-kl]феноксазин-12-она **294**. Выбранные длины связи (Å): O1-C13 1.3980(13), O1-C11 1.3866(13), N1-C18 1.4266(13), N1-C12 1.3886(13). Fig. 7. Форма и выбранные длины связей молекулы 1-фенил-2-((3',4,5',6-тетра-*трет*-бутил-5'Н-спиро[бензо[d][1,3]диоксола)-2,2'-фуран]-5'-ил)метил)-1Н-бензо[d]имидазола **297**. Выбранные длины связей (Å): O3-C22 1.4385(14), O2-C22 1.4319(13), O1-C22 1.3924(15), C21-C22 1.5095(15).

Спектрально-люминесцентные свойства синтезированных соединений **288**, **290**, **294** и **296** исследованы методами УФ/видимой и фотолюминесцентной спектроскопии в растворе толуола при комнатной температуре. Спектральные данные для новых соединений сведены в таблица 7, а их УФ/видимая и эмиссионная спектры показаны на рисунках 23, 24. Соединения **288** и **290** обладают широкой полосой поглощения в диапазоне 600-850 нм, а **294** имеет более интенсивную широкую полосу в области 500-750 нм. Введение карбэтоксильной группы в каркас соединения **288** батохромно сдвигает наиболее длинноволновую полосу поглощения на 19 нм. Спектр, рассчитанный методом TD DFT для **288**, **294** показан на рисунках 21 и 22 соответственно. Положение полосы поглощения с наибольшей интенсивностью (с максимумом при 722 нм), возникающей в основном из области переноса электронов ВЗМО/НСМО, совпадает с экспериментально определенным (718 нм). Для соединений **288**, **290** и **294**

флуоресценция не обнаружена. В то же время соединение **296**, структурный аналог изученных ранее [7] 12Н-хиноксалино[2,3-б]феноксазинов, проявляет интенсивную флуоресценцию и характеризуется квантовым выходом  $\Phi_f=0.43$  ( $\lambda_{ex} = 540$  nm, Рисунок 24).

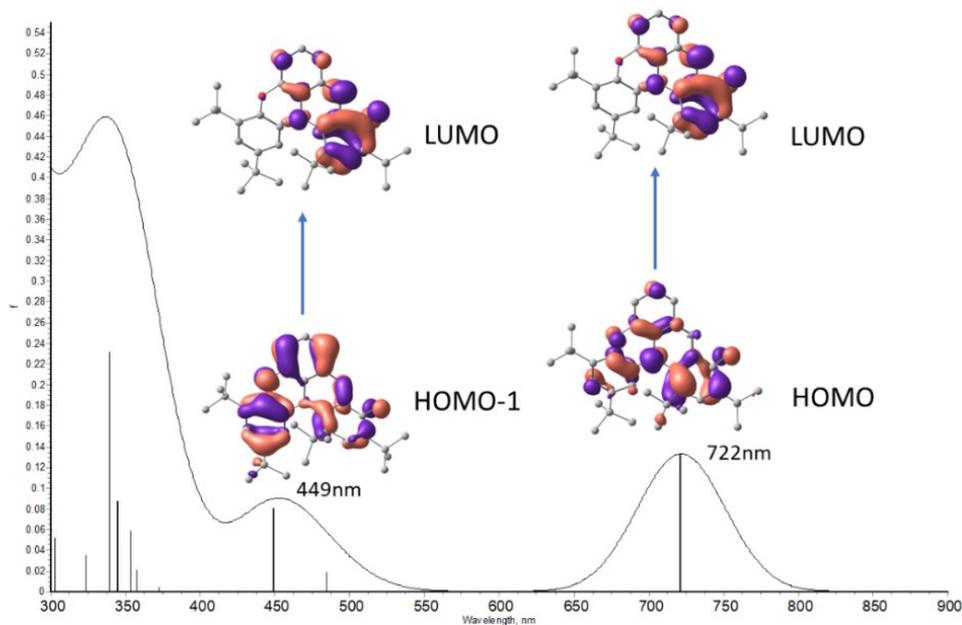


Рисунок 21 – Расчитанные УФ/видимые спектры поглощения **288**, TD DFT (B3LYP/6-311++G(d,p), растворитель - толуол.

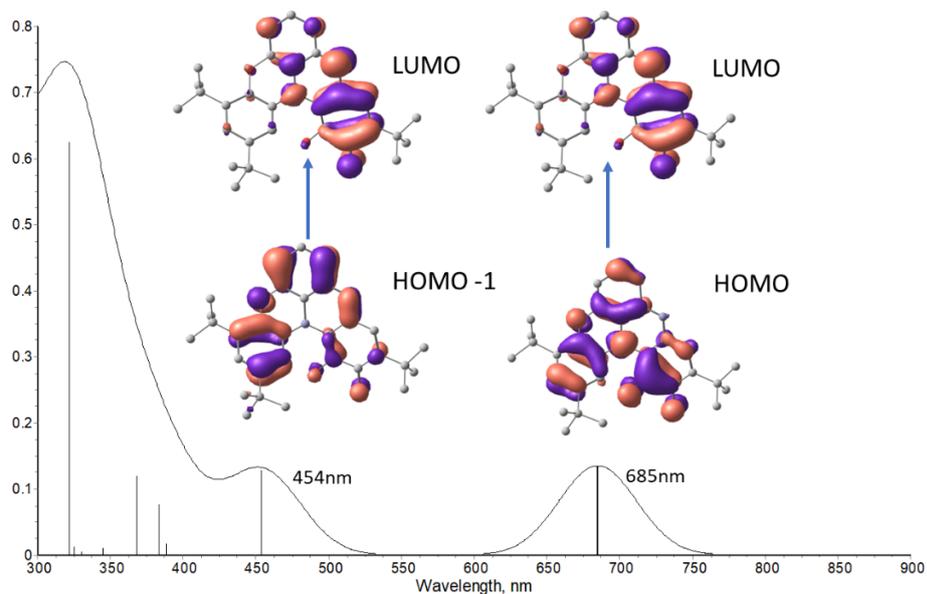


Рисунок 22 – Расчитанные УФ/видимые спектры поглощения **294**, TD DFT (B3LYP/6-311++G(d,p), растворитель - толуол.

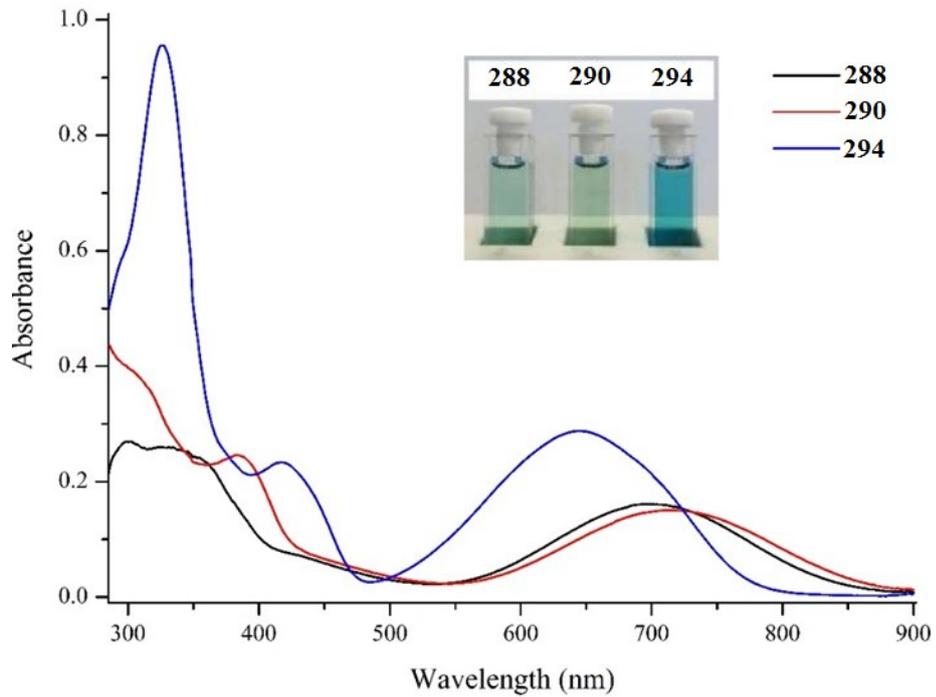


Рисунок 23 – УФ/видимые спектры поглощения соединений **288**, **290** и **294** (толуол,  $C = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $l = 1 \text{ см}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ).

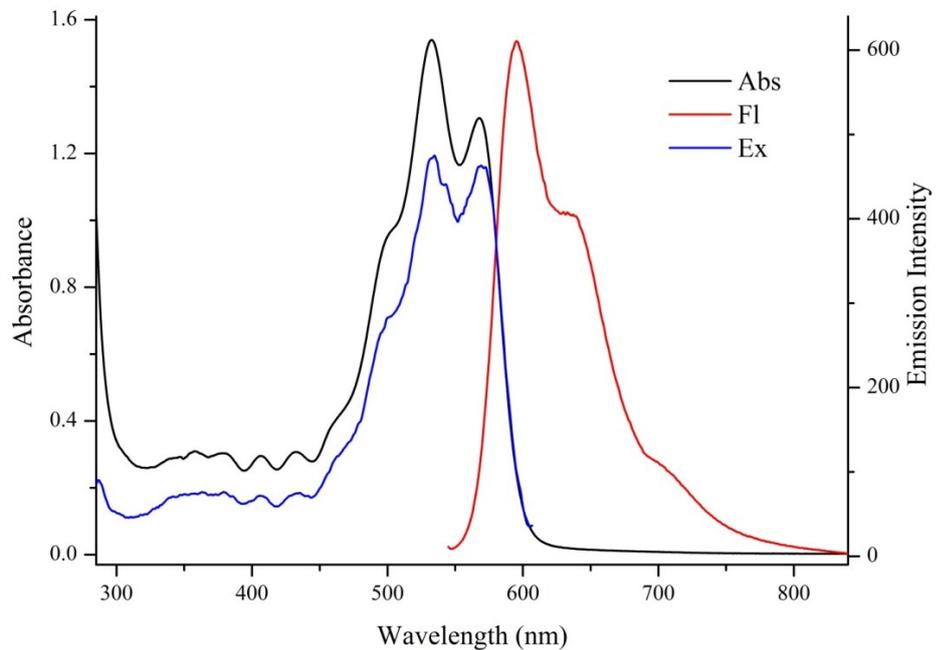


Рисунок 24 – Спектры соединения **296**, УФ/видимое излучение ( $\lambda_{\text{ex}} = 540 \text{ нм}$ ) и возбуждение флуоресценции ( $\lambda_{\text{obs}} = 610 \text{ нм}$ ) (толуол,  $T = 293 \text{ K}$ ).

Таблица 7 – Данные УФ/видимой области ( $\lambda_{\max}$ ) и эмиссии флуоресценции ( $\lambda_{\text{fl}}$ ) соединений **288**, **290**, **294**, **296** в толуоле.  $\Phi_{\text{fl}}$  – квантовый выход флуоресценции.

Соединение	Поглощение $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon$ , $10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Флуоресценция <sup>b</sup> $\lambda_{\max}$ , нм	$\Phi_{\text{fl}}$
<b>288</b>	299 (6.76), 336 <sup>sh</sup> (6.47), 699 (4.03)	- <sup>a</sup>	
<b>290</b>	300 <sup>sh</sup> (9.93), 384 (6.15), 718 (3.76)	- <sup>a</sup>	
<b>294</b>	326 (23.90), 418 (5.83), 646 (7.19)	- <sup>a</sup>	
<b>296</b>	508 <sup>sh</sup> (24.90), 533 (38.50), 568 (32.66)	594, 633, 695 <sup>sh</sup>	0.43

<sup>sh</sup> плече.

<sup>a</sup> флуоресценции не обнаружено .

<sup>b</sup>  $\lambda_{\text{ex}} = 540$  нм.

Электронные спектры поглощения соединений **288**, **290**, **294** имеют широкие наиболее длинноволновые полосы поглощения в диапазоне 500 – 850 нм (рисунок 23 и 24), охватывающие наиболее сильную эмиссионную часть солнечного спектра, как того требуют соединения с потенциалом красителей-сенсбилизаторов в солнечных элементах типа Гретцеля, [146, 147] тогда как **294**, содержащий сопряженные вицинальные гидроксильные и карбонильные группы, является многообещающим лигандом для построения новых комплексов переходных металлов. Примером последнего является пятикоординированный бисхелатный комплекс Cu(II) **300**, полученный взаимодействием **289** с гексафторацетилацетонатом меди (II) при кратковременном кипячении толуол/метанольного раствора компонентов (схема 109). Структура **300**, установленная с помощью РСА, свидетельствует о том, что образованию координационного центра предшествует миграция ди(*трет*-бутил)гидроксифенильной группы между двумя соседними азотными центрами (рисунок 25).

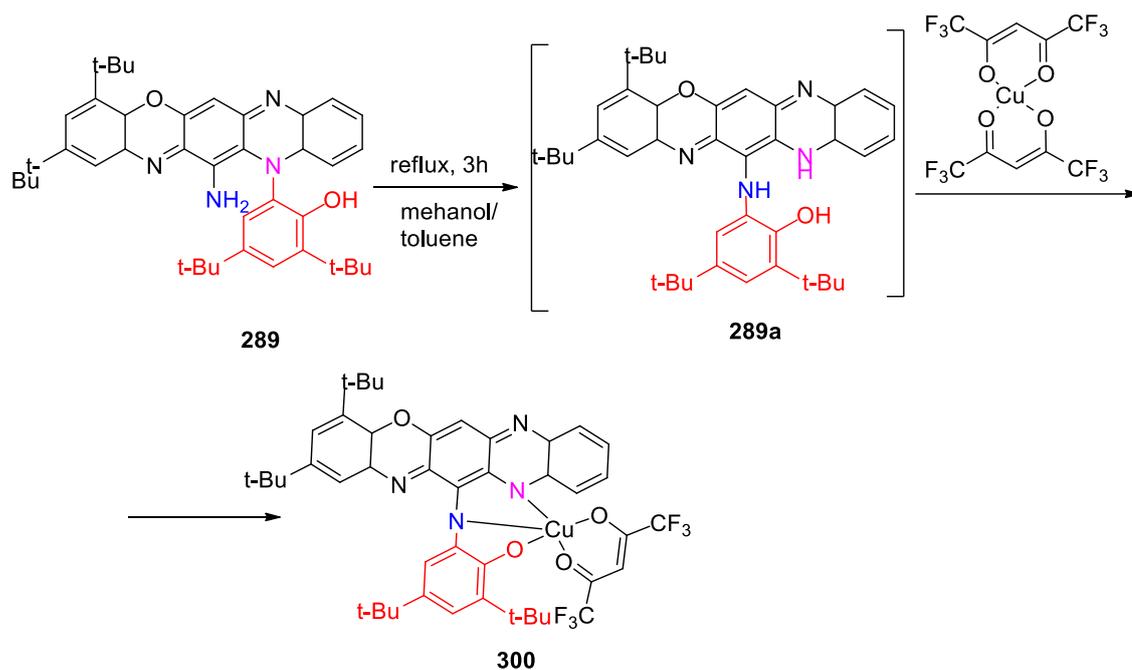


Схема 109 – Синтез пентакоординированного бис-хелатного комплекса Cu(II) **300** с 12Н-хиноксалино[3,2,1-kl]феноксазин-12-оном и гексафторацетилацетонатным ЛИГАНДОМ.

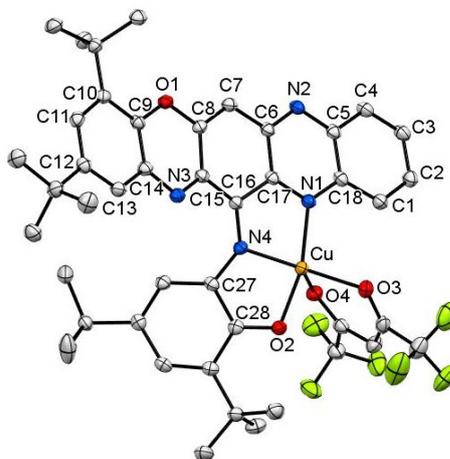


Рисунок 25 – Форма и выбранные длины связей молекулы комплекса Cu(II) **300**.

Выбранные длины связей (Å): Cu-O4 2.2260(14), Cu-O2 1.9329(14), Cu-O3 1.9863(14), Cu-N1 2.0194(16), Cu-N4 1.9693(16).

## Заключение

В представленной работе было синтезировано **55** новых соединений, строение которых (наличие  $\pi$ -сопряжения, объемных *трет*-бутильных групп и кольцевых карбонильных групп) позволяет предположить, что такие соединения способны проявлять редокс-активные свойства. Что предполагает способность этих соединений выступать в качестве антиоксидантов, красителей для изготовления электрохимических ячеек для «фотовольтаики» и лигандов для синтеза редокс-активных металлокомплексов. В настоящее время ведутся исследования вышеизложенных свойств методами УФ-спектроскопии, ЦВА, ЭПР-спектроскопии, а так же изготовление фотоэлектрических ячеек по методу Гретцеля.

### Глава 3. Экспериментальная часть

#### Общая информация

*Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$*  регистрировали на приборах Varian Unity-300 (частота 300 МГц для  $^1\text{H}$ , НИИ ФОХ ЮФУ), Bruker Avance 600 (частота 600 МГц для  $^1\text{H}$ , 150 МГц для  $^{13}\text{C}$ , НИИ ФОХ ЮФУ) в растворах  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт – триметилсилан. Проведено отнесение резонансных пиков с использованием методов двумерной спектроскопии COSY  $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$ , HSQC  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$ , HMBC  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$ , HMBC  $^1\text{H}$ – $^{15}\text{N}$ .

*Элементный анализ* выполнен классическим методом микроанализа. *Фотолюминесцентные спектры* регистрировали для  $4 \cdot 10^{-6}$  М растворов на флуоресцентном спектрофотометре Varian Cary Eclipse. Спектры УФ/видимой области и флуоресценции регистрировали с использованием стандартной кварцевой кюветы диаметром 1 см при комнатной температуре. Квантовые выходы флуоресценции определяли методом Паркера – Риса [148] с использованием в качестве стандарта этанольного раствора ацетата крезилвиолета ( $\Phi_{\text{fl}} = 0,54$ ) ( $\lambda_{\text{ex}} = 540$  нм).[149]

*Рентгеноструктурный анализ соединений **232, 236, 239, 242, 245-252, 254-255, 262, 269, 270, 283, 285, 288, 292, 294, 297, 300*** выполнен на автоматизированном дифрактометре (Agilent SuperNova) с использованием стандартной процедуры. Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении для неводородных атомов. Координаты атомов и другие параметры структур **232, 236, 239, 242, 245-246, 248-249, 250-252, 254-255, 262, 269, 270, 283, 285, 288, 292, 294, 297, 300** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1865504 (**232**), 1997315 (**236**), 2252178 (**239**), 2024473 (**242**), 2095199 (**245**), 2097249 (**246**), 2252184 (**248**), 1997316 (**249**), 2252185 (**250**), 2236129 (**251**), 2181191 (**252**), 2181221 (**254**), 2181224 (**255**), 2236131 (**262**), 2080837 (**269**), 2095196 (**270**), 2093591 (**283**), 2080835 (**285**), 2212812 (**288**), 2212829 (**292**),

2212830 (**294**), 2212813 (**297**), 2212831 (**300**), deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

*Температуры плавления* измерялись в запаянных капиллярах на приборе типа «ПТП» и не подвергались исправлению.

*Хроматографирование* проводили на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (III степени) и силикагеле (размер частиц категории 230–400, grade 60). Контроль над ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и пластинках Silufol; проявляли в УФ-свете и/или в парах иода.

*Растворители* очищали по стандартным методикам.

В работе использовали *коммерческие препараты*, закупленные у Acros Organics, Alfa Aesar и Aldrich. 3,5-Ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинон (**181**) получен по методике [110]. В экспериментальной части указаны наилучшие методики (учитывались выход и чистота полученных продуктов).

*Общая методика синтеза соединений (232-250).*

Метод А.

Изопропанольный раствор (30 мл) эквимолярных (1,0 ммоль) количеств 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона **181** и амина выдерживали при комнатной температуре в течение 72 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из изопропанола, получая первую порцию соединений **233-235**, **237**, **241** с выходами 12-15%. Маточный раствор частично (на 10-15%) упаривали и оставляли стоять при комнатной температуре для наблюдения за постепенным осаждением дополнительных порций кристаллов этих соединений (реакция **181** с метил-, изобутил-, гексил- и аллиламином) или кристаллов соединений **232**, **236**, **238-240**, **242-250** (реакция с другими аминами).

Метод Б.

Раствор эквимолярных (1,0 ммоль) количеств 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона **181** и амина (в случае аммиака использовали его 25% водный раствор)

в изопропаноле (15 мл) перемешивали при температуре кипения с обратным холодильником в течение 2 часов. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали образовавшийся осадок. Неочищенные продукты (соединения **232**, **236**, **238-240**, **242-244**) очищали кристаллизацией из изопропанола. Выходы чистых соединений находятся в пределах 51-80%.

*4-Амино-5,6-ди(трет-бутил)-3-нитроциклогекс-3-ен-1,2-дион (232).*

Зеленые кристаллы (73%); Т.пл. 269 °С. ИК (см<sup>-1</sup>): 3343.6 (м, N-H), 3186.0 (м, N-H), 1721.6 (м, C=O). ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 9.55 (с, 2H), 3.05 (с, 1H), 2.69 (с, 1H), 0.92 (с, 9H), 0.88 (с, 9H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 197.28, 167.37, 166.27, 127.59, 57.18, 49.79, 35.56, 35.55, 28.03, 27.91. HRMS (ESI) m/z: [M-H]<sup>-</sup> Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 281.1518; найдено 281.1508.

*3-Амино-4,5-ди-трет-бутил-6-гидрокси-2-нитроциклогекса-2,5-диенона (233).*

Зеленые кристаллы (85%); Т.пл. 295 °С. ИК (см<sup>-1</sup>): 3290 (м, N-H), 2909 (м, N-H), 1657 (м, C=O). ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.09 (с, 1H), 8.03 (с, 1H), 7.11 (с, 1H), 3.39 (с, 1H), 1.29 (с, 9H), 1.03 (с, 9H). HRMS (ESI) m/z: [M-H]<sup>-</sup> Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 281.1518; найдено 281.1510.

*5,6-Ди(трет-бутил)-4-(метиламино)-3-нитроциклогекс-3-ен-1,2-дион (234).*

Зеленые кристаллы (68%); Т.пл. 265-266 °С. ИК (см<sup>-1</sup>): 3240.1 (w, N-H), 3027.0 (w), 1712.7 (м, C=O), 1591.3 (м, C=O). ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 9.66 (с, 1H), 2.91 (с, 1H), 2.77 (с, 3H), 2.67 (с, 1H), 0.92 (с, 9H), 0.88 (с, 9H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 197.22, 166.53, 164.26, 129.72, 57.29, 51.88, 43.91, 37.37, 35.79, 35.42, 32.85, 31.61, 28.33, 28.11, 27.65. HRMS (ESI) m/z: [M-H]<sup>-</sup> Вычислено для C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 295.1661; найдено 295.1660.

*5,6-Ди(трет-бутил)-4-(изобутиламино)-3-нитроциклогекс-3-ен-1,2-дион (235).*

Желтое твердое вещество (59%); Т.пл. 256-257 °С. ИК (см<sup>-1</sup>): 3214.6 (м, N-H), 1714.3 (с, C=O), 1631.1 (с, C=O). ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 11.14 (с, 1H), 3.53 – 3.41 (м, 2H), 3.16 (с, 1H), 2.76 (с, 1H), 2.10 (дп, J = 13.4, 6.7 Гц, 1H), 1.13 (д, J = 6.7

Гц, 6H), 0.98 (д,  $J = 0.9$  Гц, 18H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  195.39, 168.02, 167.71, 127.40, 57.61, 53.46, 52.97, 45.97, 45.29, 38.16, 35.89, 29.58, 28.91, 28.85, 28.65, 28.54, 20.29, 20.17. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}-\text{H}]^-$  вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_4$  337.2168; найдено 337.2134.

*3,4-Ди(трет-бутил)-2-гидрокси-5-(изобутиламино)-6-нитроциклогекса-2,5-диенон (236).*

Зеленые кристаллы (67%); Т.пл. 192-194 °С. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3304.7 (w, O-H), 3212.3 (w, N-H), 1602.1 (с, C=O). ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.54 – 11.32 (м, 1H), 7.25 (с, 1H), 3.64 (с, 1H), 3.55 – 3.47 (м, 1H), 3.36 (ддд,  $J = 13.3, 6.2, 4$  Гц, 1H), 1.99 (дп,  $J = 13.3, 6.7$  Гц, 1H), 1.28 (с, 9H), 1.05 (дд,  $J = 10.6, 6.7$  Гц, 6H), 1.00 (с, 9H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174.03, 173.28, 145.04, 124.61, 121.29, 52.93, 45.92, 41.68, 35.08, 29.53, 29.33, 28.86, 19.89. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}-\text{H}]^-$  вычислено для  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_4$  337.2168; найдено 337.2134.

*5,6-Ди(трет-бутил)-4-(гексиламино)-3-нитроциклогекс-3-ен-1,2-дион (237).*

Желтые кристаллы (76%); Т.пл. 260-263 °С. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3212.9 (м, N-H), 1711.2 (м, C=O), 1627.0 (м, C=O). ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.00 (с, 1H), 3.68 – 3.60 (м, 2H), 3.18 (с, 1H), 2.76 (с, 1H), 1.85 – 1.75 (м, 2H), 1.56 (с, 1H), 1.48 (дд,  $J = 10.4, 4.8$  Гц, 2H), 1.39 – 1.31 (м, 4H), 0.98 (с, 18H), 0.90 (дд,  $J = 8.7, 5.4$  Гц, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  195.40, 168.00, 167.37, 127.32, 57.57, 46.15, 45.18, 38.01, 35.88, 31.19, 29.08, 28.84, 28.59, 26.44, 22.34, 13.84. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}-\text{H}]^-$  вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_4$  365.2451; найдено 365.2446.

*3,4-Ди(трет-бутил)-5-(гексиламино)-2-гидрокси-6-нитроциклогекса-2,5-диенон (238).*

Зеленые кристаллы (74%); Т.пл. 183-185 °С. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3318.0 (м, O-H), 3222.5 (w, N-H), 1625.8 (м, C=O). ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.32 (с, 1H), 7.26 (с, 1H), 3.70 – 3.64 (м, 1H), 3.64 (с, 1H), 3.55 (м, 1H), 1.82 – 1.66 (м, 2H), 1.47 – 1.37 (м, 2H), 1.32 (м, 4H), 1.29 (с, 9H), 1.02 (с, 9H), 0.91 – 0.84 (м, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174.04, 173.30, 145.09, 124.58, 45.98, 45.61, 41.61, 35.07, 31.20, 29.92, 29.59, 28.92,

26.38, 22.37, 13.85. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M-H]^-$  вычислено для  $C_{20}H_{33}N_2O_4$  365.2451; найдено 365.2446.

*3,4-Ди(трет-бутил)-5-(додециламино)-2-гидрокси-6-нитроциклогекса-2,5-диенон (239).*

Бесцветные кристаллы (56%); Т.пл. 125-126 °С. ИК ( $cm^{-1}$ ): 3325.6 (м, О-Н), 3197.6 (w, N-Н), 1628.6 (м, C=O). ЯМР  $^1H$  (600 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  11.32 (с, 1H), 7.26 (с, 1H), 3.70 – 3.64 (м, 1H), 3.64 (с, 1H), 3.54 (дтд,  $J = 11.3, 6.8, 4.5$  Гц, 1H), 1.74 (ддт,  $J = 28.5, 14.0, 6.9$  Гц, 2H), 1.44 – 1.38 (м, 2H), 1.37 – 1.18 (м, 26H), 1.01 (с, 9H), 0.86 (т,  $J = 7.0$  Гц, 2H). ЯМР  $^{13}C$  (151 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  174.04, 173.29, 145.09, 124.56, 45.97, 45.61, 41.60, 35.07, 31.86, 29.97, 29.59, 29.54, 29.44, 29.32, 29.28, 29.06, 28.92, 26.71, 22.64, 14.06. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M-H]^-$  вычислено для  $C_{26}H_{45}N_2O_4$  449.3385; найдено 449.3378.

*3,4-Ди(трет-бутил)-2-гидрокси-6-нитро-5-(октадециламино)циклогекса-2,5-диенон (240).*

Бесцветное твердое вещество (71%); Т.пл. 90-92 °С. ИК ( $cm^{-1}$ ): 3314.0 (w, О-Н), 3245.0 (w, N-Н), 1633.1 (м, C=O). ЯМР  $^1H$  (600 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  11.32 (с, 1H), 7.26 (с, 1H), 3.70 – 3.64 (м, 1H), 3.64 (с, 1H), 3.54 (дтд,  $J = 11.3, 6.9, 4.5$  Гц, 1H), 1.74 (дтд,  $J = 25.6, 13.9, 6.9$  Гц, 2H), 1.44 – 1.39 (м, 2H), 1.37 – 1.30 (м, 3H), 1.29 (с, 9H), 1.28 – 1.23 (м, 26H), 1.02 (с, 9H), 0.86 (т,  $J = 7.0$  Гц, 2H). ЯМР  $^{13}C$  (151 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  174.04, 173.29, 145.11, 124.55, 121.29, 45.98, 45.61, 41.62, 35.08, 31.91, 29.98, 29.68, 29.66, 29.65, 29.64, 29.60, 29.56, 29.46, 29.34, 29.08, 28.93, 26.73, 22.67, 14.08. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M+Na]^+$  вычислено для  $C_{32}H_{58}N_2O_4Na$  557.4295; найдено 557.4291.

*4-(Аллиламино)-5,6-ди(трет-бутил)-3-нитроциклогекс-3-ен-1,2-дион (241).*

Желтые кристаллы (80%); Т.пл. 293-295 °С. ИК ( $cm^{-1}$ ): 3188.6 (N-Н), 1712.2 (м, C=O), 1626.7 (C=O). ЯМР  $^1H$  (600 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  10.96 (с, 1H), 5.97 (м, 1H), 5.52 – 5.39 (м, 2H), 4.40 – 4.24 (м, 2H), 3.21 (с, 1H), 2.77 (с, 1H), 0.98 (д,  $J = 6.2$  Гц, 18H). ЯМР  $^{13}C$  (151 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  195.34, 168.05, 166.92, 129.91, 127.63, 120.40, 57.57,

48.06, 44.97, 37.99, 35.91, 28.79, 28.58. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M-H]^-$  вычислено для  $C_{17}H_{25}N_2O_4$  321.1864; найдено 321.1818.

*3-(Аллиламино)-4,5-ди(трет-бутил)-6-гидрокси-2-нитроциклогекса-2,5-диенон (242).*

Осадок, образовавшийся в ходе реакции по способу А, состоял из смеси зеленых (соединение **241**) и кубических прозрачных бесцветных кристаллов (соединение **242**), полученных в соотношении 1:2, как показал сектр ЯМР  $^1H$ . Кристаллы были разделены вручную и молекулярная структура **242** была установлена с использованием рентгеноструктурного анализа. Перекристаллизация **242** из изопропанола приводит к его необратимой изомеризации в **241**. ЯМР  $^1H$  (300 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  11.30 (с, 2H), 11.03 (с, 1H), 7.22 (с, 2H), 6.10 – 5.82 (м, 3H), 5.55 – 5.20 (м, 6H), 4.48 – 4.08 (м, 6H), 3.56 (с, 2H), 3.20 (с, 1H), 2.78 (с, 1H), 1.25 (с, 18H), 1.03 (с, 18H), 0.99 (д,  $J = 2.6$  Гц, 18H). HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M-H]^-$  вычислено для  $C_{17}H_{25}N_2O_4$  321.1864; найдено 321.1818.

*3,4-Ди(трет-бутил)-2-гидрокси-5-((2-гидроксиэтил)амино)-6-нитроциклогекса-2,5-диенон (243).*

Бесцветные кристаллы (66%); Т.пл. 211-214 °С. ИК ( $cm^{-1}$ ): 3474.0 (О-Н), 3333.7 (О-Н), 3182.9 (N-Н), 1624.3 (C=O). ЯМР  $^1H$  (600 МГц,  $CD_3CN$ )  $\delta$  11.25 (с, 1H), 7.36 (с, 1H), 3.99 – 3.94 (м, 1H), 3.83 (с, 1H), 3.80 – 3.71 (м, 2H), 3.71 – 3.60 (м, 1H), 3.32 (с, 1H), 1.31 (с, 9H), 1.02 (с, 9H). ЯМР  $^{13}C$  (151 МГц,  $CD_3CN$ )  $\delta$  175.23, 174.61, 145.92, 126.41, 122.29, 60.74, 48.71, 47.03, 42.03, 35.89, 29.74, 29.32, 29.07. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M-H]^-$  вычислено для  $C_{16}H_{25}N_2O_5$  325.1771; найдено 325.1768.

*3,4-Ди-трет-бутил-2-гидрокси-5-((2-морфолиноэтил)амино)-6-нитроциклогекса-2,5-диенон(244).*

Зеленые кристаллы (87%); Т.пл. 185-189 °С ИК ( $cm^{-1}$ ): 3480.0 (О-Н), 3184.6 (N-Н), 1620.2 (C=O). ЯМР  $^1H$  (600 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  11.60 (с, 1H), 7.26 (с, 1H), 3.72 (т,  $J = 4.6$  Гц, 4H), 3.69 – 3.61 (м, 2H), 3.58 (с, 1H), 2.75 – 2.66 (м, 2H), 2.57 – 2.45 (м, 4H), 1.27

(с, 9H), 1.01 (с, 9H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174.04, 172.62, 145.02, 124.53, 121.29, 66.77, 55.64, 53.06, 46.98, 41.95, 41.61, 34.96, 29.57, 28.95.

*3,4-Ди-трет-бутил-2-гидрокси-6-нитро-5-((4-фторфенил)амино)циклогекса-2,5-диенон (245)*

Зеленые кристаллы (70%); Т.пл. 183-185 °С. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3344, 3267, 2964, 1629, 1562, 1482, 1396, 1364, 1297, 1184, 1152. ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  12.40 (с, 1H), 7.24 – 7.21 (м, 2H), 7.20 – 7.15 (м, 3H), 3.79 (с, 1H), 1.26 (с, 9H), 0.88 (с, 9H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.45, 172.07, 162.14 (д,  $J_{\text{C-F}} = 251.1$  Гц), 145.51, 132.39 (д,  $J_{\text{C-F}} = 3.0$  Гц), 128.36 (д,  $J_{\text{C-F}} = 8.6$  Гц), 126.04, 123.14, 117.20 (д,  $J_{\text{C-F}} = 23.1$  Гц), 47.42, 43.20, 35.58, 29.59, 28.89. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{FN}_2\text{O}_4\text{Na}$  399.1691; найдено 399.1690.

*3,4-Ди-трет-бутил-2-гидрокси-6-нитро-5-((4-хлорфенил)амино)циклогекса-2,5-диенон (246)*

Зеленые кристаллы (65%); Т.пл. 225-228 °С. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3458, 3292, 2960, 1631, 1563, 1487, 1405, 1361, 1296, 1185, 1160. ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  12.34 (с, 1H), 7.51 – 7.48 (м, 2H), 7.17 (с, 1H), 7.12 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 3.81 (с, 1H), 1.27 (с, 9H), 0.88 (с, 9H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.44, 171.61, 145.57, 134.98, 134.75, 130.31, 127.70, 126.22, 123.45, 47.55, 43.39, 35.65, 29.57, 28.94. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{Na}$  415.1395; найдено 415.1393.

*5-(4-Бромфениламино)-3,4-ди(трет-бутил)-2-гидрокси-6-нитроциклогекса-2,5-диенон (247).*

Зеленые кристаллы (58%); Т.пл. 219-223 °С. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3365.1 (O-H), 3292.9 (N-H), 1633.7 (C=O). ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  12.31 (с, 1H), 7.67 – 7.62 (м, 2H), 7.17 (с, 1H), 7.08 – 7.03 (м, 2H), 3.81 (с, 1H), 1.27 (с, 9H), 0.88 (с, 9H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  174.42, 171.46, 145.56, 135.51, 133.28, 127.93, 126.24, 123.50, 122.60, 64.35, 47.56, 43.41, 35.65, 29.56, 28.94, 25.32. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M-H}]^-$  вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrN}_2\text{O}_4$  377.0153; найдено 377.0149. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_4\text{Na}$  401.0130; найдено 401.0111.

*3,4-Ди(трет-бутил)-2-гидрокси-6-нитро-5-(3-хлорфениламино)циклогекса-2,5-диенон (248).*

Зеленые кристаллы (69%); Т.пл. 227-229 °С. ИК (см<sup>-1</sup>): 3343.4 (О-Н), 3095.8 (N-Н), 1640.0 (C=O). ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 12.31 (с, 1H), 7.47 (т, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.42 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.18 (т, *J* = 1.8 Гц, 1H), 7.15 (с, 1H), 7.09 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 3.85 (с, 1H), 1.29 (с, 9H), 0.89 (с, 9H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 174.48, 171.53, 145.62, 137.70, 135.79, 131.13, 128.87, 126.73, 126.46, 124.49, 123.72, 47.74, 43.50, 35.69, 29.60, 28.87. HRMS (ESI) *m/z*: [M+Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Na 415.1399; найдено 415.1397.

*3,4-Ди(трет-бутил)-2-гидрокси-5-(2-йодфениламино)-6-нитроциклогекса-2,5-диенон (249).*

Зеленые кристаллы (77%); Т.пл. 207-210 °С. ИК (см<sup>-1</sup>): 3395.2 (О-Н), 2957.6 (N-Н), 1631.9 (C=O). ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 12.29 (с, 1H), 7.99 (дд, *J* = 8.0, 1.3 Гц, 1H), 7.50 (тд, *J* = 7.8, 1.3 Гц, 1H), 7.18 – 7.14 (м, 2H), 7.12 (тд, *J* = 7.8, 1.4 Гц, 1H), 3.83 (с, 1H), 1.30 (с, 9H), 0.91 (с, 9H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 174.45, 170.98, 145.43, 140.82, 138.83, 129.79, 129.24, 127.46, 126.72, 123.93, 96.00, 47.75, 43.57, 35.63, 29.95, 28.85. HRMS (ESI) *m/z*: [M+Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Na 507.0760; найдено 507.0754.

*3,4-Ди(трет-бутил)-2-гидрокси-5-(4-метоксифениламино)-6-нитроциклогекса-2,5-диенон (250).*

Зеленые кристаллы (51%); Т.пл. 210-212 °С. ИК (см<sup>-1</sup>): 3470.9 (О-Н), 3191.5 (N-Н), 1633.3 (C=O). ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 12.42 (с, 1H), 7.21 (с, 1H), 7.10 – 7.08 (м, 2H), 7.03 – 6.98 (м, 2H), 3.86 (с, 3H), 3.85 (с, 1H), 1.27 (с, 9H), 0.88 (с, 9H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 174.53, 172.28, 159.70, 145.50, 128.89, 127.70, 125.84, 122.77, 115.18, 55.64, 47.31, 42.90, 35.52, 29.63, 28.93. HRMS (ESI) *m/z*: [M-H]<sup>-</sup> вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 387.1989; найдено 387.1929.

*Общая методика получения 251-255.*

К раствору 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона (1.0 ммоль, 265 мг) в изопропанолe (10 мл) прилили раствор соответствующего вторичного амина (1.0 ммоль) в изопропанолe (5 мл), кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После завершения реакции, реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры.

*5,6-Ди-трет-бутил-3-нитро-4-(пиперидин-1-ил)циклогекса-3-ен-1,2-дион (251)*

Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из метанола (20 мл), получено соединение (251). Выход 10%. Т.пл. > 260 °С. ИК (см<sup>-1</sup>): 2960 (С–Н), 2871 (С–Н), 1714 (С=О), 1644 (N=O), 1537 о.с (N=O), 1307 (N=O). ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 1.00 (с, 18H), 1.59 – 1.68 (м, 1H), 1.69 – 1.84 (м, 2H), 1.84 – 1.97 (м, 3H), 2.71 (д, *J* = 0.9 Гц, 1H), 3.18 – 3.26 (м, 1H), 3.29 (с, 1H), 3.39 – 3.47 (м, 1H), 3.62 – 3.79 (м, 1H), 3.93 – 4.08 (м, 1H). ЯМР <sup>13</sup>C δ, м.д.: 22.83, 24.17, 25.91, 28.55, 28.87, 35.79, 38.09, 48.63, 51.99, 54.08, 57.77, 130.38, 166.52, 169.41, 196.53. Найдено, %: С 65.05; Н 8.69; N 8.02. С<sub>19</sub>Н<sub>30</sub>Н<sub>2</sub>О<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 65.12; Н 8.63; N 7.99.

*5,6-Ди-трет-бутил-4-морфолино-3-нитроциклогекса-3-ен-1,2-дион (252)*

Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола (20 мл), получено соединение (252). Выход 5%. Т.пл. > 260 °С. ИК (см<sup>-1</sup>): 2968 (С–Н), 2931 (С–Н), 2858 (С–Н), 1717 (С=О), 1647 (N=O), 1542 (N=O), 1304 (N=O). ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 1.00 (д, *J* = 3.0 Гц, 18H), 2.74 (с, 1H), 3.10 3.18 (м, 1H), 3.23 (с, 1H), 3.51 – 4.10 (м, 8H),. ЯМР <sup>13</sup>C δ, м.д.: 28.59, 28.96, 35.97, 38.32, 48.25, 51.20, 52.79, 57.77, 64.81, 66.00, 130.70, 166.87, 168.65, 195.78. Найдено, %: С 61.41; Н 7.98; N 7.97. С<sub>18</sub>Н<sub>28</sub>Н<sub>2</sub>О<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 61.34; Н 8.01; N 7.95.

*5,6-Ди-трет-бутил-4-(4-метилпиперазин-1-ил)-3-нитроциклогекса-3-ен-1,2-дион (253)*

Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из изопропанола (20 мл), получено соединение (253). Выход 15%. Т.пл. > 260 °С. ИК (см<sup>-1</sup>): 2956 (С–

H), 2875 (C–H), 2847 (C–H), 2796 (C–H), 1715 (C=O), 1648 (N=O), 1551 (N=O), 1283 (N=O). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.34 (д,  $J = 21.3$  Гц, 18H), 2.88– 3.07 (м, 4H), 3.50 – 3.65 (м, 4H), 6.66 (с, 1H), 8.08 (с, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\delta$ , м.д.: 25.41, 29.30, 31.23, 34.95, 35.42, 44.12, 65.28, 112.51, 130.36, 134.84, 141.49, 142.20, 144.86. Найдено, %: С 62.51; Н 8.54; N 11.53.  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 62.44; Н 8.55; N 11.50.

*Пиперидин-1-иум* *3,5-ди-трет-бутил-5-(изопропоксикарбонил)-2-нитроциклопента-1,3-диенолат (254)*

Выпавший осадок отфильтровывали маточный раствор упаривали и перекристаллизовывали из изопропанола, получено соединение (254). Выход 45%. Т.пл. 110 °С с разложением. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2924 (C–H), 2854 (C–H), 2848 (C–H), 1733 (C=O), 1665 (N=O), 1581 (N=O), 1465 ( $\text{CH}_2$ ), 1408 (N=O), 1383 (N=O). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.04 (с, 9H), 1.16 (д,  $J = 6.3$  Гц, 6H), 1.34 (с, 9H), 1.61 (т,  $J = 5.8$  Гц, 2H), 1.83 (дд.,  $J = 11.5, 5.9$  Гц, 4H), 3.02 – 3.22 (м, 4H), 4.96 (д.т,  $J = 12.5, 6.2$  Гц, 1H), 5.48 (с, 1H), 9.19 (с, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\delta$ , м.д.: 21.72, 21.74, 22.42, 22.79, 26.49, 30.01, 34.17, 37.14, 44.56, 66.20, 67.62, 115.57, 126.17, 152.94, 169.65, 194.27. Найдено, %: С 64.40; Н 9.30; N 6.85.  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 64.36; Н 9.33; N 6.82.

*Морфолин-4-иум* *3,5-ди-трет-бутил-5-(изопропоксикарбонил)-2-нитроциклопента-1,3-диенолат (255)*

Выпавший осадок отфильтровывали маточный раствор упаривали и перекристаллизовывали из изопропанола, получено соединение (255). Выход 20%. Т.пл. 131 °С с разложением. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2921 (C–H), 2854 (C–H), 2748 (C–H), 1735 (C=O), 1661 (N=O), 1585 (N=O), 1463 ( $\text{CH}_2$ ), 1410 (N=O), 1381 (N=O). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.04 (с, 9H), 8.66 (с, 1H), 1.18 (д,  $J = 6.3$  Гц, 6H), 1.34 (с, 9H), 3.16 – 3.18 (м, 4H), 3.90 – 3.93 (м, 4H), 4.97 (дт,  $J = 12.5, 6.2$  Гц, 1H), 5.54 (с, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\delta$ , м.д.: 21.74, 21.75, 26.47, 26.52, 28.76, 30.00, 34.18, 37.23, 44.16, 64.89, 67.90, 116.34, 126.30, 152.75, 169.41, 195.04. Найдено, %: С 61.18; Н 8.74; N 6.85.  $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 61.14; Н 8.80; N 6.79.

*3,5-Ди-трет-бутил-5-(изопропоксикарбонил)-2-нитроциклопента-1,3-диенолат натрия (257)*

Выход 80%. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2935 (C–H), 2863 (C–H), 2752 (C–H), 1738 (C=O), 1663 (N=O), 1588 (N=O), 1413 (N=O), 1383 (N=O). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.98 (с, 9H), 1.10 (д, 6H), 1.18 (с, 9H), 5.52 – 5.47 (м, 4H), 3.90 – 3.93 (м, 4H), 5.08 (с, 1H). HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  Вычислено для  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_5\text{Na}$  348.1793; Найдено 348.1788. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}-\text{H}]^-$  вычислено для  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_5$  324.1809; найдено 324.1820.

*Морфолин-4-иум 3,5-ди-трет-бутил-2-гидрокси-6-нитрофенолат (258)*

К раствору 3,5-ди-(трет-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона (1.0 ммоль, 265 мг) в изопропаноле (10 мл) прилили раствор морфолина (3.0 ммоль, 261 мг) в изопропаноле (5 мл), кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа. После завершения реакции, реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывали маточный раствор упаривали и перекристаллизовывали из изопропанола, получено соединение (258). Выход 80%. Т.пл. 135 °C с разложением. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3337 (O–H), 2953 (C–H), 2863 (C–H), 1463 ( $\text{CH}_2$ ), 1504 (N=O), 1441 (N=O). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.01 (д,  $J = 5.1$  Гц, 18H), 2.28 – 2.33 (м, 1H), 2.34 (с, 3H), 2.46 – 2.55 (м, 1H), 2.73 (с, 1H), 2.74 – 2.79 (м, 1H), 2.85 (д,  $J = 11.9$  Гц, 1H), 3.19 (д,  $J = 13.4$  Гц, 1H), 3.24 (с, 1H), 3.50 – 3.6 (м, 1H), 3.68 – 3.76 (м, 1H), 4.09 (д,  $J = 13.5$  Гц, 1H). ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\delta$ , м.д.: 28.60, 28.95, 29.21, 29.65, 36.00, 38.33, 45.42, 48.48, 51.01, 52.44, 53.00, 54.40, 57.80, 130.82, 134.30, 166.78, 168.91, 196.09,. Найдено, %: C 60.93; H 8.6; N 7.94.  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: C 61.00; H 8.53; N 7.90.

*Общая методика синтеза соединений (261-266).*

Раствор эквимольных (1,0 ммоль) количеств 3,4-ди-трет-бутил-2-гидрокси-6-нитро-5-(ариламино)циклогекса-2,5-диенона **251** и 3,5-ди-(трет-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинон (265 мг, 1,0 ммоль) в изопропаноле (15 мл) перемешивали при температуре кипения с обратным холодильником в течение 8 часов. Неочищенные продукты (соединения **261-266**) очищали кристаллизацией из изопропанола.

Выходы чистых соединений находятся в пределах 50-80%. Продукт (соединение **260**) очищали колоночной хроматографией с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $R_f = 0,4$  (гексан).

*6-(Трет-бутил)-4-((2-йодофенил)амино)-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-дион*  
**(261)**

Красное твердое вещество (50%); Т.пл. 172-174 °С. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3653, 2960, 1668, 1632, 1553, 1497, 1466, 1420, 1227, 1163. ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  12.20 (с, 1H), 8.03 (д,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 7.56 (т,  $J = 7.6$  Гц, 1H), 7.44 (д,  $J = 7.0$  Гц, 1H), 7.22 (дд,  $J = 11.8, 4.3$  Гц, 1H), 6.74 (с, 1H), 1.14 (с, 9H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  178.48, 167.93, 158.00, 153.49, 140.50, 136.87, 131.13, 129.83, 128.27, 125.35, 122.65, 96.77, 36.53, 28.59. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{IN}_2\text{O}_4\text{Na}$  449.0205; найдено 448.9966.

*6-(Трет-бутил)-3-нитро-4-((3-хлорфенил)амино)циклогекса-3,5-диен-1,2-дион*  
**(262)**

Красное твердое вещество (68%); Т.пл. 183-184 °С. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3568, 2962, 1698, 1665, 1636, 1555, 1493, 1473, 1417, 1227, 1167. ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.07 (с, 1H), 8.29 – 8.05 (м, 1H), 7.73 (дд,  $J = 11.1, 4.2$  Гц, 1H), 7.55 (т,  $J = 7.7$  Гц, 1H), 7.34 (д,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 6.98 (с, 1H), 3.95 (с, 3H), 1.17 (с, 9H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  178.80, 167.98, 165.45, 157.31, 151.63, 135.19, 133.39, 132.59, 128.94, 127.65, 125.84, 125.18, 123.93, 53.01, 36.55, 28.71.

*6-(Трет-бутил)-3-нитро-4-((4-хлорфенил)амино)циклогекса-3,5-диен-1,2-дион*  
**(263)**

Красное твердое вещество (80%); Т.пл. 235-238 °С. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3195, 2957, 1653, 1632, 1580, 1515, 1487, 1392, 1229, 1168. ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  12.39 (с, 1H), 7.54 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 7.31 (д,  $J = 8.6$  Гц, 2H), 6.95 (с, 1H), 1.18 (с, 9H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  178.59, 167.86, 158.35, 153.41, 135.83, 132.87, 130.47, 127.70, 124.89, 122.82, 36.69, 28.73. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{Na}$  357.0619; найдено 357.0613.

*6-(Трет-бутил)-3-нитро-4-((4-фторфенил)амино)циклогекса-3,5-диен-1,2-дион (264)*

Оранжевые кристаллы (76%); Т.пл. 255-258 °С. ИК (см<sup>-1</sup>): 3503, 2958, 1664, 1636, 1557, 1510, 1487, 1409, 1223, 1164. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 12.39 (с, 1H), 7.38 – 7.31 (м, 2H), 7.27 (т, *J* = 8.3 Гц, 2H), 6.93 (с, 2H), 1.17 (с, 9H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 178.66, 167.84, 162.77 (д, *J*<sub>C-F</sub> = 252.4 Гц), 158.31, 153.71, 130.37, 128.46 (д, *J*<sub>C-F</sub> = 8.8 Гц), 124.84, 117.43 (д, *J*<sub>C-F</sub> = 23.2 Гц), 36.65, 28.71. HRMS (ESI) *m/z*: [M+Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Na 341.0908; найдено 341.0902.

*Метил 4-((5-(трет-бутил)-2-нитро-3,4-диоксициклогекса-1,5-диен-1-ил)амино)бензоат (265)*

Красное твердое вещество (72%); Т.пл. 165-168 °С. ИК (см<sup>-1</sup>): 3103, 2952, 1706, 1693, 1661, 1549, 1504, 1483, 1410, 1233, 1170. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 12.34 (с, 1H), 7.59 – 7.47 (м, 2H), 7.40 (с, 1H), 7.27 (д, *J* = 7.3 Гц, 1H), 6.96 (с, 1H), 1.18 (с, 9H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 178.51, 167.89, 158.30, 153.35, 136.07, 135.54, 131.13, 129.80, 126.68, 124.99, 124.78, 122.85, 36.68, 28.69.

*6-(Трет-бутил)-3-нитро-4-((4-(фенилдиазенил)фенил)амино)циклогекса-3,5-диен-1,2-дион (266)*

Красное твердое вещество (45%); Т.пл. 190-192 °С. ИК (см<sup>-1</sup>): 3135, 2958, 1700, 1668, 1639, 1560, 1498, 1479, 1410, 1227, 1158. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 12.53 (с, 1H), 8.11 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 7.95 (дд, *J* = 7.6, 1.2 Гц, 2H), 7.54 (кв, *J* = 6.1 Гц, 3H), 7.48 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 7.08 (с, 1H), 1.20 (с, 9H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 178.67, 167.94, 158.30, 153.07, 152.40, 152.39, 136.10, 132.02, 129.27, 127.01, 125.17, 124.52, 123.19, 36.70, 28.77.

*2-(Трет-бутокси)-4,6-ди-трет-бутил-3-нитрофенол (260)*

Оранжевое твердое вещество (20%); т.пл. 149-151 °С. ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>13</sup>C и ИК соответствуют ранее опубликованным данным [89].

*Методика синтеза соединений 268-277.**Метод А (269-272)*

Раствор 6-(*трет*-бутил)-3-нитро-4-(ариламино)циклогекса-3,5-диен-1,2-диона **269-272** (1,0 ммоль) и ацетона (2 мл) в изопропаноле (2 мл) перемешивали при температуре кипения с обратным холодильником в течение 8 часов.

*Метод Б (268-285)*

К раствору анилина (1,0 ммоль) в изопропанол/ацетон (1:1, 30 мл) добавляли 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинон (530 мг, 2,0 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при температуре кипения с обратным холодильником в течение 8 часов. Большинство 1-арил-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дионов имеют температуру плавления выше 300 °С и частично разлагаются при плавлении. Неочищенную реакционную смесь очищали колоночной хроматографией с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, R<sub>f</sub> = 0,15-0,18. (CHCl<sub>3</sub>).

*6-(Трет-бутил)-2-метил-1-фенил-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дион (268)*

Оранжевое твердое вещество (47%); Т.пл. 280-282 °С. R<sub>f</sub> = 0.17 (CHCl<sub>3</sub>). ИК (см<sup>-1</sup>): 2958, 1706, 1644. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.63 – 7.54 (м, 3H), 7.41 – 7.32 (м, 2H), 6.28 (с, 1H), 5.83 (с, 1H), 1.90 (с, 3H), 1.12 (с, 9H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 192.95, 171.89, 163.33, 153.03, 146.66, 137.03, 130.44, 130.21, 127.87, 125.71, 124.74, 109.53, 32.74, 28.86, 20.09. HRMS (ESI) m/z: [M+Na]<sup>+</sup> вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>Na 316.1308; найдено 316.1305.

*6-(Трет-бутил)-2-метил-1-(4-фторфенил)-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дион (269)*

Оранжевое твердое вещество (73%); Т.пл. 316-318 °С. R<sub>f</sub> = 0.15 (CHCl<sub>3</sub>). ИК (см<sup>-1</sup>): 2959, 1708, 1648. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.50 (дд, J = 8.4, 4.6 Гц, 2H), 7.28 (т, J = 8.2 Гц, 2H), 6.20 (с, 1H), 5.85 (с, 1H), 1.88 (с, 3H), 1.13 (с, 9H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 193.00, 171.77, 163.53, 163.17 (д, J<sub>C-F</sub> = 252.3 Гц), 153.04, 146.99, 132.96 (д, J<sub>C-F</sub> = 3.3 Гц), 130.03 (д, J<sub>C-F</sub> = 8.8 Гц), 125.79, 124.47, 117.27 (д, J<sub>C-F</sub> = 23.1

Гц), 109.49, 32.76, 28.86, 20.16. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M+Na]^+$  Вычислено для  $C_{19}H_{18}FNO_2Na$  334.1214; Найдено 334.1198.

*6-(Трет-бутил)-2-метил-1-(4-хлорфенил)-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дион*  
(270)

Оранжевое твердое вещество (77%); Т.пл. 320-322 °С.  $R_f = 0.15$  ( $CHCl_3$ ). ИК ( $cm^{-1}$ ): 2959, 1709, 1646. ЯМР  $^1H$  (600 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.57 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 7.41 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 6.23 (с, 1H), 5.86 (с, 1H), 1.89 (с, 3H), 1.14 (с, 9H). ЯМР  $^{13}C$  (151 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  192.87, 171.76, 163.31, 153.18, 146.59, 136.73, 135.46, 130.48, 130.41, 129.39, 125.61, 124.68, 109.56, 32.81, 28.89, 28.74, 20.16. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M+Na]^+$  Вычислено для  $C_{19}H_{18}ClNO_2Na$  350.0918; Найдено 350.0924.

*6-(Трет-бутил)-1-(2-иодофенил)-2-метил-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дион*  
(271)

Оранжевое твердое вещество (53%); Т.пл. 280-283 °С.  $R_f = 0.15$  ( $CHCl_3$ ). ИК ( $cm^{-1}$ ): 2965, 1716, 1637. ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.00 (дд,  $J = 7.9, 0.9$  Гц, 1H), 7.62 – 7.51 (м, 2H), 7.28 (тд,  $J = 7.8, 1.6$  Гц, 1H), 6.50 (с, 1H), 5.74 (с, 1H), 1.86 (с, 3H), 1.11 (с, 9H). ЯМР  $^{13}C$  (101 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  192.25, 171.35, 163.56, 154.11, 147.29, 140.48, 139.52, 132.27, 130.37, 129.27, 125.80, 123.97, 109.67, 97.89, 32.93, 28.90, 20.01. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M+Na]^+$  Вычислено для  $C_{19}H_{18}INO_2Na$  442.0274; Найдено 442.0262.

*6-(Трет-бутил)-2-метил-1-(3-хлорфенил)-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дион*  
(272)

Оранжевое твердое вещество (60%); Т.пл. 295-297 °С.  $R_f = 0.15$  ( $CHCl_3$ ). ИК ( $cm^{-1}$ ): 2956, 1705, 1643. ЯМР  $^1H$  (600 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.61 – 7.51 (м, 2H), 7.42 (д,  $J = 1.7$  Гц, 1H), 7.39 (д,  $J = 7.6$  Гц, 1H), 6.26 (с, 1H), 5.86 (с, 1H), 1.91 (с, 3H), 1.15 (с, 9H). ЯМР  $^{13}C$  (151 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  192.78, 171.77, 163.16, 153.22, 146.32, 138.01, 135.96, 131.26, 130.93, 128.23, 126.46, 125.49, 124.76, 109.54, 32.82, 28.87, 20.11. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M+Na]^+$  Вычислено для  $C_{19}H_{18}ClNO_2Na$  350.0918. Найдено 350.0920.

*1-(4-Бромфенил)-6-(трет-бутил)-2-метил-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дион (273)*

Оранжевое твердое вещество (64%); Т.пл. 327-330 °С. Rf = 0.15 (CHCl<sub>3</sub>). ИК (см<sup>-1</sup>): 2959, 1708, 1645. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.73 (д, J = 8.3 Гц, 2H), 7.28 (д, J = 8.3 Гц, 2H), 6.28 (с, 1H), 5.86 (с, 1H), 1.91 (с, 3H), 1.15 (с, 9H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 192.75, 171.81, 163.20, 153.34, 146.29, 135.97, 133.55, 129.56, 125.41, 124.90, 124.84, 109.62, 32.84, 28.90, 20.16. HRMS (ESI) m/z: [M+Na]<sup>+</sup> Вычислено для C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>BrNO<sub>2</sub>Na 394.0413; Найдено 394.0431.

*6-(Трет-бутил)-2-метил-1-(п-толил)-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дион (274)*

Оранжевое твердое вещество (59%); Т.пл. 298-301 °С. Rf = 0.22 (CHCl<sub>3</sub>). ИК (см<sup>-1</sup>): 2960, 1709, 1646. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.36 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 7.20 (д, J = 8.2 Гц, 2H), 6.29 (с, 1H), 5.85 (с, 1H), 2.46 (с, 3H), 1.90 (с, 3H), 1.13 (с, 9H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 192.97, 171.92, 163.47, 153.00, 146.84, 140.76, 134.40, 130.75, 127.49, 125.76, 124.76, 109.55, 32.74, 28.87, 21.27, 20.07. HRMS (ESI) m/z: [M+Na]<sup>+</sup> Вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>Na 330.1464. Найдено 330.1453.

*6-(Трет-бутил)-2-метил-1-(м-толил)-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дион (275)*

Оранжевое твердое вещество (61%); Т.пл. 290-293 °С. Rf = 0.22 (CHCl<sub>3</sub>). ИК (см<sup>-1</sup>): 2957, 1705, 1643. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.45 (т, J = 8.0 Гц, 1H), 7.37 (д, J = 7.7 Гц, 1H), 7.13 (с, 2H), 6.29 (с, 1H), 5.84 (с, 1H), 2.45 (с, 3H), 1.91 (с, 3H), 1.13 (с, 9H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 192.93, 171.89, 163.28, 152.97, 146.68, 140.63, 136.90, 131.19, 129.92, 128.14, 125.72, 124.76, 124.70, 109.48, 32.71, 28.84, 21.30, 20.01. HRMS (ESI) m/z: [M+Na]<sup>+</sup> Вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>Na 330.1464; Найдено 330.1473.

*6-(Трет-бутил)-1-(4-гексилфенил)-2-метил-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дион (276)*

Оранжевое твердое вещество (80%); Т.пл. 273-275 °С. Rf = 0.25 (CHCl<sub>3</sub>). ИК (см<sup>-1</sup>): 2955, 2926, 1708, 1647. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.36 (д, J = 8.0 Гц, 2H), 7.22 (д, J = 8.1 Гц, 2H), 6.29 (с, 1H), 5.85 (с, 1H), 2.72 – 2.67 (м, 2H), 1.90 (с, 3H), 1.70 –

1.63 (м, 2H), 1.38 – 1.27 (м, 6H), 1.13 (с, 9H), 0.87 (т,  $J = 6.8$  Гц, 3H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  192.97, 171.92, 163.47, 152.97, 146.88, 145.68, 134.50, 130.01, 127.49, 125.78, 124.73, 109.54, 35.59, 32.73, 31.57, 31.00, 28.86, 22.51, 20.07, 13.98. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  Вычислено для  $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{Na}$  400.2247; Найдено 400.2235.

*6-(Трет-бутил)-1-(4-метоксифенил)-2-метил-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дион (277)*

Оранжевое твердое вещество (72%); Т.пл. 309-311 °С.  $R_f = 0.18$  ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2957, 1708, 1646. ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.26 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2H), 7.04 (д,  $J = 8.8$  Гц, 2H), 6.27 (с, 1H), 5.88 (с, 1H), 3.89 (с, 3H), 1.91 (с, 3H), 1.13 (с, 9H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  193.00, 171.91, 163.75, 160.65, 153.01, 147.18, 129.55, 128.90, 125.80, 124.69, 115.32, 115.19, 109.55, 55.68, 32.75, 28.88, 20.09. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  Вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Na}$  346.1414; Найдено 346.1415.

*6-(Трет-бутил)-1-(3-метоксифенил)-2-метил-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дион (278)*

Оранжевое твердое вещество (65%); Т.пл. 302-304 °С.  $R_f = 0.18$  ( $\text{CHCl}_3$ ). ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2955, 1704, 1643. ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.46 (т,  $J = 8.1$  Гц, 1H), 7.11 – 7.06 (м, 1H), 6.96 (с, 1H), 6.91 (д,  $J = 7.6$  Гц, 1H), 6.25 (с, 1H), 5.89 (с, 1H), 3.89 (с, 3H), 1.92 (с, 3H), 1.13 (с, 9H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  193.04, 171.88, 163.29, 160.80, 152.97, 146.81, 137.91, 130.86, 125.92, 124.54, 119.74, 116.09, 113.76, 109.42, 55.84, 32.74, 28.88, 19.88. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  Вычислено для  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Na}$  346.1414; Найдено 346.1415.

*1-(4-Ацетилфенил)-6-(трет-бутил)-2-метил-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дион (279)*

Оранжевое твердое вещество (84%); Т.пл. 340-342 °С. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2965, 1709, 1685, 1646. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.23 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2H), 7.64 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2H), 6.45 (с, 1H), 5.91 (с, 1H), 2.74 (с, 3H), 1.98 (с, 3H), 1.18 (с, 9H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  196.46, 192.53, 171.29, 163.24, 153.73, 147.08, 140.49, 138.65, 130.23,

128.46, 125.90, 124.12, 109.47, 32.93, 28.87, 26.85, 20.31. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M+Na]^+$   
Вычислено для  $C_{21}H_{21}NO_3Na$  358.1414; Найдено 358.1411.

*Метил-4-(6-(трет-бутил)-2-метил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1H-циклопента[b]пиридин-1-ил)бензоат (280)*

Оранжевое твердое вещество (79%); Т.пл. 310-312 °С. ИК ( $cm^{-1}$ ): 2962, 1724, 1708, 1648, 1275. ЯМР  $^1H$  (600 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.27 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 7.49 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 6.30 (с, 1H), 5.81 (с, 1H), 3.98 (с, 3H), 1.91 (с, 3H), 1.13 (с, 9H). ЯМР  $^{13}C$  (151 МГц,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  192.69, 171.82, 165.45, 163.01, 153.36, 146.06, 140.65, 132.39, 131.51, 128.21, 125.36, 124.94, 109.63, 52.73, 32.83, 28.86, 20.09. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M+Na]^+$   
Вычислено для  $C_{21}H_{21}NO_4Na$  374.1363; Найдено 374.1367.

*4-(6-(Трет-бутил)-2-метил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1H-циклопента[b]пиридин-1-ил)бензойная кислота (281)*

Оранжевое твердое вещество (33%); Т.пл. 313-315 °С. ИК ( $cm^{-1}$ ): 3279, 2962, 1711, 1637. ЯМР  $^1H$  (600 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  8.13 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2H), 7.71 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H), 6.26 (с, 1H), 5.96 (с, 1H), 1.89 (с, 3H), 1.09 (с, 9H). ЯМР  $^{13}C$  (151 МГц,  $DMCO-d_6$ )  $\delta$  193.10, 170.57, 166.32, 163.30, 151.00, 146.94, 140.01, 132.53, 130.80, 128.59, 126.32, 124.14, 108.42, 32.14, 28.51, 19.38.  $R_f = 0.65$  ( $C_2H_5OH$ ). HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M+Na]^+$   
Вычислено для  $C_{20}H_{19}NO_4Na$  360.1206; Найдено 360.1197.

*4-(6-(Трет-бутил)-2-метил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1H-циклопента[b]пиридин-1-ил)бензолсульфонамид (282)*

Оранжевое твердое вещество (55%); Т.пл. 310-312 °С. ИК ( $cm^{-1}$ ): 3565, 3525, 2966, 1711, 1643, 1331, 1161. ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $DMCO-d_6$ ):  $\delta$  8.05 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 7.84 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H), 7.63 (с, 2H), 6.29 (с, 1H), 5.93 (с, 1H), 1.90 (с, 3H), 1.11 (с, 9H). ЯМР  $^{13}C$  (101 МГц,  $DMCO-d_6$ ):  $\delta$  193.57, 171.08, 163.80, 151.47, 147.46, 146.05, 139.51, 129.66, 127.73, 126.74, 124.67, 108.94, 32.67, 28.99, 20.02. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M+Na]^+$  Вычислено для  $C_{19}H_{20}N_2O_4SNa$  395.1036; Найдено 395.1036.

*6-(Трет-бутил)-2-метил-1-(4-(фенилдиазенил)фенил)-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дион (283)*

Оранжевое твердое вещество (78%); Т.пл. 335-337 °С. ИК (см<sup>-1</sup>): 2960, 1706, 1648, 1478. ЯМР <sup>1</sup>H (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.11 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 7.96 (дд, *J* = 7.7, 1.8 Гц, 2H), 7.61 – 7.47 (м, 5H), 6.36 (с, 1H), 5.94 (с, 1H), 1.99 (с, 3H), 1.15 (с, 9H). ЯМР <sup>13</sup>C (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 192.71, 171.84, 163.23, 153.37, 153.24, 152.36, 146.43, 138.45, 132.10, 129.27, 128.81, 125.51, 124.88, 124.33, 123.21, 109.62, 32.81, 28.86, 20.11. HRMS (ESI) *m/z*: [M+Na]<sup>+</sup> Вычислено для C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Na 420.1682; Найдено 420.1682.

*6-(Трет-бутил)-2-метил-1-(2-метил-4-(о-толилдиазенил)фенил)-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дион (284)*

Оранжевое твердое вещество (58%); Т.пл. 315-318 °С. ИК (см<sup>-1</sup>): 2925, 1708, 1640, 1476. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.00 – 7.96 (м, 2H), 7.70 (дд, *J* = 8.0, 0.9 Гц, 1H), 7.55 – 7.51 (м, 1H), 7.41 – 7.46 (м, 2H), 7.35 – 7.30 (м, 1H), 6.60 (с, 1H), 5.93 (с, 1H), 2.80 (с, 3H), 2.26 (с, 3H), 2.00 (с, 3H), 1.20 (с, 9H). ЯМР <sup>13</sup>C (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 192.37, 171.58, 163.37, 154.48, 153.71, 150.46, 147.02, 139.05, 137.27, 136.63, 132.10, 131.58, 128.86, 126.60, 126.01, 125.21, 124.63, 122.15, 115.41, 109.65, 32.96, 28.95, 19.71, 17.65, 17.62. HRMS (ESI) *m/z*: [M+Na]<sup>+</sup> Вычислено для C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Na 448.1995; Найдено 448.1988.

*N-комплекс 4,6-ди-трет-бутил-3-нитробензол-1,2-диола с 6-(трет-бутил)-1-(2-иодофенил)-2-метил-1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дион 285*

К раствору анилина (1,0 ммоль) в изопропанол/ацетоне (1:1, 30 мл) добавляли 3,5-ди-(трет-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинон (530 мг, 2,0 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при температуре кипения с обратным холодильником в течение 4 часов. Для удаления масла сырую смесь растворяли в 25 мл CH<sub>3</sub>CN и промывали гексаном (2×15 мл). Перекристаллизация из раствора изопропанола и ацетонитрила 1:1 (посредством медленного упаривания) дала кристаллическое твердое вещество (20%), пригодное для рентгеноструктурного анализа.; Т.пл. 230-

232 °С. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3319, 2965, 1716, 1637, 1531, 1495. ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9.34 – 8.19 (м, 1H, -OH), 8.02 (д,  $J = 7.8$  Гц, 1H), 7.66 – 7.61 (м, 2H), 7.55 (т,  $J = 7.6$  Гц, 1H), 7.36 – 7.26 (м, 1H), 6.92 (с, 1H), 6.38 (с, 1H), 5.83 (с, 1H), 1.89 (с, 3H), 1.38 (с, 9H), 1.32 (с, 9H), 1.14 (с, 9H). ЯМР  $^{13}\text{C}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  192.33, 172.22, 163.68, 154.22, 147.72, 143.07, 140.38, 139.87, 139.32, 138.40, 137.66, 132.27, 131.38, 130.44, 129.27, 126.06, 124.09, 116.67, 109.85, 97.47, 35.38, 32.89, 31.05, 29.35, 28.87, 19.86. Вычислено, %:  $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{IN}_2\text{O}_6$ : С, 57.72; Н, 5.72; N, 4.08. Найдено, %: С, 57.64; Н, 5.61; N, 3.99.

*2,4,11,13-Тетра-трет-бутил-10H-хиноксалино[3,2,1-kl]феноксазин-10-он 288.*

К раствору 4,4 г (20 ммоль) 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона в 15 мл изопропанола добавляли раствор 1,08 г (10 ммоль) о-фенилдиамина в 15 мл изопропанола. и объединенный раствор нагревали с обратным холодильником в течение 6 часов. Реакционную смесь частично упаривали и затем очищали колоночной хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $R_f=0,55$ . Кристаллизация из ацетона дает 2,81 г (55%) соединения в виде зеленых игл. Т.пл. 230-234 °С. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2960 (t-Bu), 2906 (t-Bu), 2868 (t-Bu), 1635 (C=O), 1522 (C=N), 1333 (C-N), 1310 (C-N), 1273 (C-N), 1262 (C-N), 1141 (C-O), 1122 (C-O).  $^1\text{H}$  NMR (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.59 (д,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 7.32 (с, 1H), 7.10 (т,  $J = 8.0$  Гц, 1H), 7.05 (т,  $J = 5.9$  Гц, 2H), 6.84 (д,  $J = 1.7$  Гц, 1H), 1.45 (с, 9H), 1.37 (с, 9H), 1.20 (с, 18H).  $^{13}\text{C}$  NMR (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  179.83, 151.87, 146.15, 146.05, 144.07, 141.23, 139.53, 137.87, 135.98, 135.37, 127.71, 126.11, 124.84, 124.07, 123.50, 120.71, 116.29, 110.48, 36.42, 35.07, 34.98, 34.83, 31.23, 30.00, 29.20, 28.98.. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  Вычислено для  $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2$  511.3304; Найдено 511.3319.

*2-(13-Амино-2,4-ди-трет-бутил-12H-хиноксалино[2,3-b]феноксазин-12-ил)-4,6-ди-трет-бутилфенол 289.*

К раствору 2,2 г (10 ммоль) 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона в 15 мл толуола добавляли раствор 1,08 г (10 ммоль) о-фенилдиамина в 15 мл толуола. и объединенный раствор нагревали с обратным холодильником в течение 3 часов.

Реакционную смесь очищали так же, как и в **288**.  $R_f=0.53$ . Выход 1.94 г (63%) соединения, черный порошок. Т.пл. 305-307 °С (с разложением). ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3485 (O-H), 3332 (N-H), 2957 (t-Bu), 2907 (t-Bu), 2868 (t-Bu), 1644 (N-H), 1578 (C=N), 1559 (C=N), 1517 (C=N), 1318 (C-N), 1304 (C-N), 1522 (C-N), 1147 (C-O), 1140 (C-O).  $^1\text{H}$  NMR (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.62 (с, 1H), 7.51 (д,  $J = 2.4$  Гц, 1H), 7.15 (д,  $J = 2.4$  Гц, 1H), 7.12 (д,  $J = 2.2$  Гц, 1H), 7.05 (д,  $J = 2.3$  Гц, 1H), 7.03 (д,  $J = 7.5$  Гц, 1H), 6.70 – 6.64 (м, 1H), 6.52 (т,  $J = 7.4$  Гц, 1H), 6.04 (д,  $J = 8.3$  Гц, 1H), 5.80 (с, 1H), 3.74 (с, 2H), 1.58 (с, 9H), 1.34 (с, 9H), 1.30 (с, 9H), 1.27 (с, 9H).  $^{13}\text{C}$  NMR (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.51, 151.49, 146.22, 145.93, 144.66, 142.02, 140.45, 137.91, 136.36, 135.54, 135.29, 134.78, 128.22, 127.27, 125.39, 124.97, 124.43, 122.63, 122.60, 122.14, 119.90, 116.66, 112.66, 100.79, 35.54, 34.66, 34.44, 34.37, 31.47, 31.31, 29.81, 29.45. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  Вычислено для  $\text{C}_{40}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{O}_2$  617.3850; Найдено 617.3836.

*Этил* *2,4,11,13-тетра-трет-бутил-10-оксо-10H-хиноксалино[3,2,1-kl]феноксазин-7-карбоксилат* **290**.

К раствору 4,4 г (20 ммоль) 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона в 15 мл толуола и объединенный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов. Реакционную смесь очищали так же, как в **288**,  $R_f=0,40$ . Кристаллизация из ацетона дает 2,84 г (47%) соединения в виде зеленого порошка. Т.пл. 173-175 °С. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2954 (t-Bu), 2919 (t-Bu), 2868 (t-Bu), 1728 (C=O), 1728 (C=O), 1694 (C=N), 1333 (C-N), 1329 (C-N), 1293 (C-N), 1265 (C-N), 1242 (C-O), 1204 (C-O), 1131 (C-O).  $^1\text{H}$  NMR (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.57 (д,  $J = 8.9$  Гц, 2H), 7.31 (с, 1H), 7.07 (д,  $J = 1.5$  Гц, 1H), 6.81 (д,  $J = 1.5$  Гц, 1H), 4.56 – 4.48 (м, 1H), 4.37 – 4.30 (м, 1H), 1.45 (с, 9H), 1.41 (т,  $J = 7.1$  Гц, 3H), 1.37 (с, 9H), 1.20 (д,  $J = 1.8$  Гц, 18H).  $^{13}\text{C}$  NMR (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  179.70, 164.66, 153.31, 146.70, 146.44, 143.40, 141.74, 139.92, 137.84, 137.12, 135.40, 128.85, 126.00, 124.93, 123.87, 123.71, 121.00, 119.77, 110.24, 61.57, 36.48, 35.13, 35.03, 34.85, 31.19, 29.68, 29.19, 28.95, 14.28. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  Вычислено для  $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}$  605.3405; Найдено 605.3375.

*2,4,7,9-Тетра-трет-бутил-6Н-бензо[*b*]бензо[4,5]имидазо[1,2-*d*][1,4]оксазепин-6-он 292.*

К раствору 4,4 г (20 ммоль) 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона в 15 мл толуола добавляли раствор 1,08 г (10 ммоль) *о*-фенилдиамин в 15 мл толуола. и объединенный раствор нагревали с обратным холодильником в течение 12 часов. Реакционную смесь очищали так же, как в **288**,  $R_f=0,85$ . Кристаллизация из ацетона дает 2,66 г (52%) соединения в виде бесцветных игл. Т.пл. > 300°C. ИК ( $\text{см}^{-1}$ ): 2958 (t-Bu), 2906 (t-Bu), 2868 (t-Bu), 1733 (C=O), 1653 (C=N), 1303 (C-N), 1269 (C-N), 1260 (C-N).  $^1\text{H NMR}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.67 (дд,  $J=6.5, 1.8$  Гц, 1H), 7.47 (д,  $J=2.4$  Гц, 1H), 7.41 (д,  $J=2.4$  Гц, 1H), 7.24 – 7.16 (м, 3H), 6.77 (с, 1H), 6.40 (с, 1H), 1.37 (д,  $J=2.2$  Гц, 9H), 1.34 (с, 9H), 1.23 (с, 9H), 0.97 (с, 9H).  $^{13}\text{C NMR}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  163.04, 157.32, 150.29, 147.97, 143.87, 143.82, 143.00, 141.59, 135.35, 134.72, 127.30, 123.93, 123.08, 122.60, 122.58, 119.31, 114.20, 110.22, 36.51, 35.94, 35.23, 34.89, 31.38, 30.40, 29.65, 29.18. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  Вычислено для  $\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_2$  513.3472; Найдено 513.3476.

*2,4,11-Три-трет-бутил-13-гидрокси-12Н-хиноксалино[3,2,1-*kl*]феноксазин-12-он 294.*

К раствору 2.2 г (10 ммоль) 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона в 15 мл толуола и объединенный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 6 часов. Реакционную смесь очищали так же, как и в **288**.  $R_f=0.23$ . Выход 1.94 г (39%) соединения в виде зеленого порошка. Т.пл. 291-293 °C. ИК ( $\text{см}^{-1}$ ): 3302 (O-H), 2951 (t-Bu), 2907 (t-Bu), 2866 (t-Bu), 1659 (C=O), 1559 (C=N), 1313 (C-N), 1289 (C-N), 1276 (C-N), 1265 (C-N), 1208 (C-O), 1182 (C-O), 1175 (C-O).  $^1\text{H NMR}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.59 (с, 1H), 7.45 (д,  $J=8.1$  Гц, 1H), 7.42 (с, 1H), 7.19 (т,  $J=8.0$  Гц, 1H), 7.15 (с, 1H), 7.09 (д,  $J=7.8$  Гц, 1H), 6.57 (с, 1H), 1.48 (д,  $J=7.0$  Гц, 18H), 1.27 (с, 9H).  $^{13}\text{C NMR}$  (151 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  176.54, 152.28, 151.55, 145.29, 144.74, 144.15, 137.01, 135.79, 133.17, 128.99, 127.01, 124.31, 123.09, 123.02, 121.03, 116.34, 115.54,

111.27, 77.19, 76.98, 76.77, 35.77, 35.06, 34.69, 31.20, 30.07, 29.10. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M+H]^+$  Вычислено для  $C_{30}H_{35}N_2O_3$  471.2643; Найдено 471.2642.

*2,4-Ди-трет-бутил-1,2-фенил-1,2Н-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазин 296.*

К раствору 4,4 г (20 ммоль) 3,5-ди(*трет*-бутил)-*о*- бензохинона в 15 мл изопропанола и объединенный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 6 часов. Реакционную смесь частично упаривали и затем очищали колоночной хроматографией на  $Al_2O_3$  (толуол,  $R_f=0,95$ ). Кристаллизация из хлороформа дает 0,94 г (20%) соединения в виде темно-фиолетовых игл. Т.пл. 285-287 °С. ИК ( $cm^{-1}$ ): 2952 (t-Bu), 2905 (t-Bu), 2864 (t-Bu), 1560 (C=N), 1522 (C=N), 1319 (C-N), 1208 (C-O), 1175 (C-O).  $^1H$  NMR (600 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.64 (т,  $J = 7.8$  Гц, 2H), 7.55 (т,  $J = 7.5$  Гц, 1H), 7.49 (дд,  $J = 7.9, 1.2$  Гц, 1H), 7.32 – 7.26 (м, 2H), 7.07 (с, 2H), 7.06 – 6.98 (м, 2H), 6.54 (с, 1H), 6.28 (д,  $J = 8.1$  Гц, 1H), 5.41 (с, 1H), 1.42 (с, 9H), 1.25 (с, 9H).  $^{13}C$  NMR (151 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  152.81, 151.08, 148.95, 146.83, 140.69, 138.38, 137.46, 137.18, 135.83, 135.70, 133.35, 131.52, 129.73, 128.72, 128.53, 123.62, 122.18, 114.23, 105.44, 99.59, 34.81, 34.52, 31.31, 29.95. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M+H]^+$  Вычислено для  $C_{32}H_{32}N_3O$  474.2540; Найдено 474.2540.

*1-Фенил-2-((3',4,5',6-тетра-трет-бутил-5'Н-спиро[бензо[*d*][1,3]диоксол-2,2'-фуран]-5'ил)метил)-1Н-бензо[*d*]имидазол 297.*

К раствору 4,4 г (20 ммоль) 3,5-ди(*трет*-бутил)-*о*- бензохинона в 15 мл изопропанола и объединенный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 6 часов. Реакционную смесь очищали так же, как в **288**,  $R_f=0,35$ . Кристаллизация из ацетона дает 1,82 г (30%) соединения в виде бесцветных игл. Т.пл. 214-217 °С. ИК ( $cm^{-1}$ ): 2960 (t-Bu), 2904 (t-Bu), 2873 (t-Bu), 1599 (C=N), 1328 (C-N), 1303 (C-N), 1288 (C-N), 1262 (C-N), 1232 (C-O), 1208 (C-O), 1197 (C-O), 1108 (C-O), 1080 (C-O-C), 985 (C-O-C).  $^1H$  NMR (600 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.72 (д,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 7.19 – 7.23-7.39 (м, 7H), 7.11 (д,  $J = 7.9$  Гц, 1H), 6.71 (д,  $J = 1.1$  Гц, 1H), 6.32 (с, 1H), 6.05 (д,  $J = 1.3$  Гц, 1H), 3.34 (д,  $J = 14.1$  Гц, 1H), 3.16 (д,  $J = 14.1$  Гц, 1H), 1.28 (с, 9H), 1.21 (с, 9H), 1.01 (с, 9H), 0.82 (с, 9H).  $^{13}C$  NMR (151 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$  150.95,

145.12, 143.92, 143.37, 142.73, 140.49, 137.12, 136.49, 134.25, 133.07, 131.14, 129.21, 128.31, 122.00, 121.94, 119.08, 114.39, 110.07, 103.64, 93.38, 37.83, 34.77, 33.93, 32.08, 31.77, 31.36, 29.96, 29.63, 25.58. HRMS (ESI)  $m/z$ :  $[M+H]^+$  Вычислено для  $C_{40}H_{51}N_2O_3$  607.3889; Найдено 607.3901.

*2,4-Ди-трет-бутил-6-((2,4-ди-трет-бутил-12Н-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазин-13-ил)амино)фенолат 1,1,1,5,5,5-гексафтор-4-оксопент-2-ен-2-олат Си (II) 300.*

Раствор 0,616 г (1 ммоль) 2-(13-амино-2,4-ди-трет-бутил-12Н-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазин-12-ил)-4,6-ди- К раствору 0.477 г (1 ммоль) гексафторацетилацетоната меди(II) в 10 мл метанола добавляли трет-бутилфенол 9 в 10 мл толуола и кипятили объединенный раствор в течение 3 ч. Реакционную смесь частично упаривали, а затем после кристаллизации из толуола получали 0,406 г (46%) соединения в виде красных ромбических кристаллов. Т.пл. > 330 °С. ИК ( $cm^{-1}$ ): 2957 (t-Bu), 2907 (t-Bu), 2870 (t-Bu), 1651 (C=O), 1578 (C=N), 1521 (C=N), 1364 (C-N), 1341 (C-N), 1330 (C-N), 1289 (C-N), 1256 (CF<sub>3</sub>), 1200 (CF<sub>3</sub>), 1148 (C-O). Вычислено для  $C_{45}H_{46}CuF_6N_4O_4$ : С, 61.11; Н, 5.24; N, 6.33; Найдено : С, 61.09; Н, 5.27; N, 6.34.

## Выводы

- Введение нитро-группы в 6 положение 3,5-ди-(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона приводит к активации стерически заблокированного присоединения по типу Михаэля в реакции 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с N-нуклеофилами.
- Реакция 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с аммиаком и первичными алифатическими и ароматическими аминами протекает как двухстадийный процесс, с присоединением амина по наиболее электрофильному углеродному атому положения 5 и 1,2-миграцией 5-(*трет*-бутильной) группы в соседнее положение 4 шестичленного цикла.
- Со вторичными аминами в изопропанолe реакция протекает иначе: в этом случае наряду с присоединением амина по Михаэлю с последующим сигматропным 1,2 сдвигом *трет*-бутильной группы, реализуется процесс сужения цикла хинона по ANRORC механизму, ведущий к производным циклопента-1,3-диена.
- С 3,4-ди(*трет*-бутил)-2-гидрокси-6-нитро-5-(3-ариламино)циклогекса-2,5-диенонами 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинон образует продукты электрофильного дезалкилирования, 6-(*трет*-бутил)-4-(ариламино)-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-дионы.
- Из этих дионов, посредством ранее неизвестной рециклизации, при обработке ацетоном в изопропанолe могут быть получены ранее неописанные N-замещенные 1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дионы.
- Эти 1H-циклопента[b]пиридин-4,5-дионы могут быть, что гораздо практичнее, получены прямо из 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона, аминокеролина и ацетона, в режиме one-pot-процесса.
- Направление реакции о-фенилендиаминов со стерически затрудненным 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохиноном существенно зависит от выбранного растворителя и соотношения реагентов. В мягких условиях, при кипячении в изопропанолe и при соотношении реагентов 1:1 образуются производные 10H-

хиноксалино[3,2,1-kl]феноксазин-10-она; в тех же условиях, но в толуоле, продуктом реакции оказывается уже линейно-аннелированный 12Н-хиноксалино[2,3-b]феноксазин, а в этом же растворителе, и при соотношения хинон/диамин 2:1 основным продуктом становится 10-членный лактон.

- Полученные гетерополициклические соединения обладают выраженными редокс-свойствами, и являются привлекательными новыми лигандами для получения бис-хелатных, в том числе, редокс-активных, комплексов переходных металлов.

**Список сокращений и условных обозначений**

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

Гс – Гаусс

д – дублет

дд – дуплет дуплетов

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – *N,N*-диметилформамид

кв – квадруплет

м – мультиплет

м.д. – миллионные доли

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

РСА – рентгеноструктурный анализ

РЭ – рабочий электрод

ПЭ – противоположный электрод

с – синглет

т – триплет

ТГФ – тетрагидрофуран

тд – триплет дуплетов

т.пл. – температура плавления

т.разл. – температура разложения

ЭС – электрод сравнения

ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Ас – ацетил

Ar – арил

Bu – бутил

Et – этил

HRMS – масс-спектрометрия высокого разрешения

*i*- изо

Me – метил

*m*- – мета

*Nu* – нуклеофил

*o*- – орто

*p*- – пара

Ph – фенил

Pr – пропил

rt – комнатная температура

*t* – трет

Gly-Gly – глицил-глицин

Gly-Leu, – глицил-лейцин

Gly-Tyr – глицил-тирозин

Ala-Gly – аланил-глицин

Phe-Phe – фенилаланил-фенилаланин

Leu-Gly – лейцил-глицин

**Список литературы**

1. Yang, J. Jack of all trades: versatile catechol crosslinking mechanisms / J. Yang, M. A. Cohen Stuart, M. Kamperman // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Т. 43. – С. 8271-8298
2. Bruinc, J. J. ortho-Quinones and Analogues Thereof: Highly Reactive Intermediates for Fast and Selective Biofunctionalization / J. J. Bruinc, B. Albada, F. Delft // *Chemistry—A European Journal.* – 2018. – Т. 24. – №. 19. – С. 4749-4756.
3. Abakumov, G. A. NMR study of products of thermal transformation of substituted N-aryl-o-quinoneimines / G. A. Abakumov, N. O. Druzhkov, Y. A. Kurskii, A. S. Shavyrin // *Russian chemical bulletin.* – 2003. – Т. 52. – С. 712-717.
4. Abakumov, G. A. Quinone imines and aminophenols as precursors of new heterocycles / G. A. Abakumov, N. O. Druzhkov, Y. A. Kurskii, L. G. Abakumova, A. S. Shavyrin, G. K. Fukin, A. I. Poddel'skii, V. K. Cherkasov, L. S. Okhlopkova // *Russ. Chem. Bull.* – 2005. – Т. 47. – С. 2571.
5. Vinšová, J. Highly lipophilic benzoxazoles with potential antibacterial activity / J. Vinšová, V. Horák, V. Buchta, J. Kaustová // *Molecules.* – 2005. – Т. 10. – №. 7. – С. 783-793.
6. Vasu, D. Oxidative synthesis of benzo [1, 4] oxazines from  $\alpha$ -branched primary amines and ortho-benzoquinones / D. Vasu, J. A. Leitch, D. J. Dixon // *Tetrahedron.* – 2019. – Т. 75. – №. 50. – С. 130726.
7. Ivakhnenko, E. P. Reaction of 3,5-di-(tert-butyl)-o-benzoquinone with arylamines developing to the formation of a pentaheterocyclic 12H-quinoxaline [2, 3-b] phenoxazine system. A deeper insight into the reaction mechanism / E. P. Ivakhnenko, G. V. Romanenko, A. A. Kovalenko, Y. V. Revinskii, P. A. Knyazev, V. A. Kuzmin, V. I. Minkin // *Dyes and Pigments.* – 2018. – Т. 150. – С. 97-104.
8. Cherkasov, V. Interaction of 3, 5-di-tert-butyl-o-benzoquinone with secondary amines—a pathway to new sterically hindered N, N-disubstituted o-aminophenols / V. Cherkasov, N. Druzhkov, T. Kocherova, G. Fukin, A. Shavyrin, // *Tetrahedron.* – 2011. – Т. 67. – №. 1. – С. 80-84.
9. Gütlich, P. Valence tautomeric transition metal complexes / P. Gütlich, H. A.

Goodwin, D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont // Spin Crossover in Transition Metal Compounds II. – 2004. – С. 63-95.

10. Sato, O. Magnetische Molekülverbindungen: Schaltung magnetischer Eigenschaften durch externe Stimuli / O. Sato, J. Tao, Y. Z. Zhang // *Angewandte Chemie*. – 2007. – Т. 119. – №. 13. – С. 2200-2236.

11. Evangelio E. Valence tautomerism: More actors than just electroactive ligands and metal ions / E. Evangelio, D. Ruiz-Molina // *Comptes Rendus Chimie*. – 2008. – Т. 10. – №. 11. – С. 1137–1154.

12. Tezgerevska, T. Valence tautomerism in metal complexes: Stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands / T. Tezgerevska, K. G. Alley, C. Boskovic // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2014. – Т. 268. – С. 23-40.

13. Филипенко, О.С. Необычное кристаллическое строение продукта реакции трет-бутил производных пирокатехина и о-бензохинона с аммиаком / О.С. Филипенко, С.М. Алдошин, Е.П. Ивахненко, В.А. Валиулин, В.И. Минкин // Доклады Академии наук. 2000. Т. 370. № 3. С. 345-349.

14. Voleva, V. B. Interaction of isomeric 3,6-di-tert-butyl-ortho-benzoquinones with  $\text{NH}_3$  / V. B. Voleva, T. I. Prokofeva, A. I. Prokofev, I. S. Belostot-skaya, N. L. Komissarova, V. V. Ershov // *Russ Chem Bull*. – 1995. – Т. 44, С. 1720-1724.

15. Horspool, W. M. The chemistry of ortho-benzoquinones. Part IV. Addition of primary aromatic amines to 1, 2-benzoquinone / W. M. Horspool, P. I. Smith, J. M. Tedder // *Journal of the Chemical Society C: Organic*. – 1971. – С. 138-140.

16. Daviec, R. Addition of primary aliphatic amines to 1, 2-benzoquinone. The absence of reaction between a secondary amide and 1, 2-benzoquinone / R. Daviec, J. L. Frahn // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. – 1977. – №. 20. – С. 2295-2297.

17. Kuttyrev, A. A. Nucleophilic reactions of quinones / A. A. Kuttyrev // *Tetrahedron*. – 1991. – Т. 47, С. 8043-8065.

18. Hosford, J. A High-Throughput Assay for Arylamine Halogenation Based on a Peroxidase-Mediated Quinone–Amine Coupling with Applications in the Screening of

Enzymatic Halogenations / J. Hosford, S. A. Shepherd, J. Micklefield, L. S. Wong // *Chemistry—A European Journal*. – 2014. – T. 20. – №. 50. – C. 16759-16763.

19. Harry, N. A. Recent Advances in the Chemistry of Masked Ortho-Benzoquinones and Their Applications in Organic Synthesis / N. A. Harry, S. Saranya, K. K. Krishnan, G. Anilkumar // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 6. – №. 8. – C. 945-966.

20. Klein, R. F. X. Oxidative deamination of sec-alkyl primary amines with 3, 5-di-tert-butyl-1, 2-benzoquinone; a second look / R. F. X. Klein, L. M. Bargac, V. Horak // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1988. – T. 53. – №. 26. – C. 5994-5998.

21. Horák, V. 3,5-Di-tert-butyl-1, 2-benzoquinone Cleaves a CC-bond in Vicinal Aminobenzyl Alcohols / V. Horák, Y. Mermersky, D. B. Guirguis // *Collection of Czechoslovak chemical communications*. – 1994. – T. 59. – №. 1. – C. 227-230.

22. Komissarov, V.N. Tetradentate ligands based on glioxal / V.N. Komissarov, L.Y. Ukhin, L.V. Vetoshkina // *Zh. Org. Khim.* - 1990. - T. 26. - C. 2188.

23. Jiménez-Pérez, V. M. New hexacyclic binuclear tin complexes derived from bis-(3, 5-di-tert-butyl-2-phenol) oxamide / V. M. Jiménez-Pérez, C. Camacho-Camacho, M. Güizado-Rodríguez, H. Nöth, R. Contreras // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2000. – T. 614. – C. 283-293.

24. Cheng, E. Enzyme catalysed oxidation of nazlinin and nazlinin derivatives. Characterisation of the reaction products / E. Cheng, J. Botzem, M. J. Wanner, B. E. Burm, G. J. Koomen // *Tetrahedron*. – 1996. – T. 52. – №. 19. – C. 6725-6732.

25. Knerr, T. 5-Hydroxy-2-methyl-4-(alkylamino)-2H-pyran-3 (6H)-one: a new sugar-derived aminoreductone / T. Knerr, M. Pischetsrieder, T. Severin // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1994. – T. 42. – №. 8. – C. 1657-1660.

26. Corey, E. J. Stereo-controlled synthesis of dl-prostaglandins F<sub>2</sub>. alpha. and E<sub>2</sub> / E. J. Corey, N. M. Weinshenker, T. K. Schaaf, W. Huber, // *Journal of the American Chemical Society*. – 1969. – T. 91. – №. 20. – C. 5675-5677.

27. Abdou, W. M. Design of new 2-hydroxyphenylamino-and benzoxazole-methylenebisphosphonates vs chronic inflammation and cancer diseases. From

- hydrophobicity prediction to synthesis and biological evaluation / W. M. Abdou, R. F. Barghash, A. A. Sediek // *Eur J Med Chem.* – 2012. – T. 57. – C. 362-372.
28. Danieli, B. Attempted Oxidative Deamination of N-Deacetylcolchicinoids with 3, 5-Di (tert-butyl)-1, 2-benzoquinone: Synthesis of 2H-1, 4-Benzoxazine-Type Adducts / B. Danieli, G. Lesma, D. Passarella, D. Prosperi, A. Silvani, E. Bombardelli // *Helvetica chimica acta.* – 1999. – T. 82. – №. 9. – C. 1502-1508.
29. Vander Zwan, M. C. A new reaction of amino acids: conversion to benzoxazoles / M. C. Vander Zwan, F. W. Hartner, R. A. Reamer, R. Tull // *The Journal of Organic Chemistry.* – 1978. – T. 43. – №. 3. – C. 509-511.
30. Lourak, M. The carbonylhydrazone pseudopeptide link via quinonic oxidation of the peptide amino terminus / M. Lourak, R. Vanderesse, A. Vicherat, J. Jamal-Eddine, M. Marraud // *Tetrahedron Letters.* – 2000. – T. 41. – №. 45. – C. 8773-8776.
31. Maslovskaya, L. A. Synthesis and antioxidant activity of sulfur-containing derivatives of 3,5-di-tert-butyl-1,2-benzenediol / L. A. Maslovskaya, D. K. Petrikevich, V.A. Timoshchuk, O. I. Shadyro // *Russ. J. Gen. Chem.* – 1996. – T. 66. – C. 1847.
32. Sayre, L. M. Non-electron-transfer quinone-mediated oxidative cleavage of cyclopropylamines. Implications regarding their utility as probes of enzyme mechanism / L. M. Sayre, M. P. Singh, P. B. Kokil, F. Wang // *The Journal of Organic Chemistry.* – 1991. – T. 56. – № 4, C. 1353–1355.
33. Qin, Y. Bioinspired organocatalytic aerobic C–H oxidation of amines with an ortho-quinone catalyst / Y. Qin, L. Zhang, J. Lv, S. Luo, J. P. Cheng // *Organic letters.* – 2015. – T. 17. – №. 6. – C. 1469-1472.
34. Abakumov, G. A. Functionalization of sterically hindered o-benzoquinones: Amino-substituted 3, 6-di (tert-butyl)-o-benzoquinones / G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, T. N. Kocherova, N. O. Druzhkov, Y. A. Kurskii, M. P. Bubnov, L. G. Abakumova // *Russian Chemical Bulletin.* – 2007. – T. 56. – C. 1849-1856.
35. Schill G. et al. Synthese und Hydrolyse von 3, 6-Dialkyl-4, 5-bis [dialkylamino]-1, 2-benzochinonen / G. Schill, E. Logemann, B. Dietrich, H. Löwer, H. Fritz // *Synthesis.* – 1979. – T. 1979. – №. 09. – C. 695-697.

36. Cheng, Y. F. Redox-Triggered  $\alpha$ -C-H Functionalization of Pyrrolidines: Synthesis of Unsymmetrically 2, 5-Disubstituted Pyrrolidines / Y. F. Cheng, H. J. Rong, C. B. Yi, J. J. Yao, J. Qu // *Organic letters*. – 2015. – T. 17. – №. 19. – C. 4758-4761.
37. Rong, H. J. Synthesis of  $\gamma$ -lactams by mild, o-benzoquinone-induced oxidation of pyrrolidines containing oxidation-sensitive functional groups / H. J. Rong, Y. F. Cheng, F. F. Liu, S. J. Ren, J. Qu // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 82. – №. 1. – C. 532-540.
38. Rong, H. J. Molecular iodine-mediated  $\alpha$ -C-H oxidation of pyrrolidines to N, O-acetals: synthesis of ( $\pm$ )-preussin by late-stage 2, 5-difunctionalizations of pyrrolidine / H. J. Rong, J. J. Yao, J. K. Li, J. Qu // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – T. 82. – №. 11. – C. 5557-5565.
39. Zhang, R. Mechanistic studies on bioinspired aerobic C-H oxidation of amines with an ortho-quinone catalyst / R. Zhang, Y. Qin, L. Zhang, S. Luo // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – T. 84. – №. 5. – C. 2542-2555.
40. Wanner, M. J. Oxidative deamination of tetrahydroanabasine with o-quinones: an easy entry to lupinine, sparteine, and anabasine / M. J. Wanner, G. J. Koomen // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1996. – T. 61. – №. 16. – C. 5581-5586.
41. Omote, Y. The synthesis of propellane compounds from 2, 3-disubstituted indoles and o-benzoquinones / Y. Omote, K. Harada, A. Tomotake, C. Kashima // *Journal of heterocyclic chemistry*. – 1984. – T. 21. – №. 6. – C. 1841-1844.
42. Nair, V. Hetero Diels-Alder Reaction of o-Benzoquinones with 2, 5-Dimethylpyrrole: Synthesis of Novel Benzodioxins / V. Nair, S. Kumar // *Synthetic communications*. – 1996. – T. 26. – №. 2. – C. 217-224.
43. Abakumov, G. A. Effect of reagents and solvents on the photoreduction of o-quinones in the presence of amines / G. A. Abakumov, S. A. Chesnokov, V. K. Cherkasov, G. A. Razuvaev // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. – 1985. – T. 34. – C. 700-705.
44. Verboom, W. Formation of  $\gamma$ -lactones by boron trifluoride-catalysed ring closure of quinoid  $\gamma$ -oxo- $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carboxamides. Structure and reaction mechanism / W.

Verboom, H. J. T. Bos // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. – 1979. – Т. 98. – №. 12. – С. 559-566.

45. Schmidpeter, A. Azaphospholes<sup>1,2</sup>: state and advances / A. Schmidpeter, R. K. Bansal, K. Karaghiosoff, F. Steinmüller, C. Spindler // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 1990. – Т. 49. – №. 1-4. – С. 349-354.

46. Mazierec, M. R. Réactivité de cations phosphénium R<sub>2</sub>P<sup>+</sup>, vis-à-vis de diènes-1, 3 et d'orthoquinones / M. R. Mazierec, T. C. Kim, R. Wolf, M. Sanchez // *Bulletin de la Société chimique de France*. – 1990. – №. 1. – С. 79-85.

47. Moriarty R. M., Hiratake J., Liu K. New synthetic route to unsymmetrically substituted pentacoordinated phosphorus. Hydrolytically stable chiral, monocyclic oxyphosphoranes // *Journal of the American Chemical Society*. – 1990. – Т. 112. – №. 23. – С. 8575-8577.

48. Риед, W. Über die Darstellung von o-und p-Chinondiaziden aus den Chinonen / W. Риед, R. Dietrich // *Chemische Berichte*. – 1961. – Т. 94. – №. 2. – С. 387-391.

49. Ивахненко, Е.П. Термолиз пространственно-затрудненных бензохиондiazидов в ацетилацетоне / Е.П. Ивахненко, А.И. Прокофьев, Л.И. Олехнович // *ЖОрХ*. – 1985. – Т. 21. – №. 12. – С. 2566 - 2569.

50. Burlov, A. S. Synthesis, Structure, and Spectral Properties of 3, 5-Di-tert-butyl-1, 2-benzoquinone 3-Hydroxynaphthoyl Hydrazone and Its Complexes with Zn (II), Cd (II), Ni (II), and Co (II) / A. S. Burlov, S. B. Zaichenko, L. D. Popov, V. G. Vlasenko, G. S. Borodkin, N. I. Makarova, I. N. Shcherbakov, // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2019. – Т. 89. – С. 727-735.

51. Repič, O. Preparation of new 1, 2, 4-triazines / O. Repič, P. G. Mattner, M. J. Shapiro // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1982. – Т. 19. – №. 5. – С. 1201-1204.

52. Риед, W. Reaktionen mit Diazocarbonylverbindungen, XXV. Umsetzung von o-Chinondiaziden mit Ketenen in alkoholischer Lösung / W. Риед, P. Junker // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1967. – Т. 709. – №. 1. – С. 85-96.

53. Abakumov, G. A. Quinonimines and aminoquinonec, the reaction products of 3, 6-di (tert-butyl)-o-benzoquinone with primary and secondary amines / G. A. Abakumov, V.

- K. Cherkasov, T. N. Kocherova, N. O. Druzhkov, Y. A. Kurskii, L. G. Abakumova, // Russian chemical bulletin. – 2006. – T. 55. – C. 1195-1199.
54. Prokof'eva, T. I. Chlorination of 3, 6-di-tert-butyl-1, 2-benzoquinone in two-phase catalytic system / T. I. Prokof'eva, V. B. Vol'eva, I. S. Belostotskaya, N. L. Komissarova, A. V. Malkova, // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2011. – T. 47. – C. 1015-1017.
55. Kurskii, Y. A. Stereoselective synthesis of fused heterocycles from substituted o-Benzoquinones and anilines / Y. A. Kurskii, N. O. Druzhkov, T. N. Kocherova, A. S. Shavyrin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2014. – T. 50. – C. 87-93.
56. Abakumov, G. A. NMR study of products of thermal transformation of substituted N-aryl-o-quinoneimines / G. A. Abakumov, N. O. Druzhkov, Y. A. Kurskii, A. S. Shavyrin, // Russian chemical bulletin. – 2003. – T. 52. – C. 712-717.
57. Ivakhnenko, E. P. Synthesis, structure, redox activity and luminescence of sterically crowded 6, 8-di-(tert-butyl)-3H-phenoxazin-3-one / E. P. Ivakhnenko, P. A. Knyazev, A. A. Kovalenko, G. V. Romanenko, Y. V. Revinskii, A. G. Starikov, V. I. Minkin, // Tetrahedron Letters. – 2020. – T. 61. – №. 5. – C. 151429.
58. Ivakhnenko, E. P. A new approach to the synthesis of the sterically crowded photostable and fluorescent triphenodioxazines / E. P. Ivakhnenko, G. V. Romanenko, N. I. Makarova, A. A. Kovalenko, P. A. Knyazev, I. A. Rostovtseva, V. I. Minkin, // Dyes and Pigments. – 2020. – T. 176. – C. 108174.
59. Ivakhnenko, E. P. The carboxyl derivatives of 6, 8-di-(tert.-butyl) phenoxazine: Synthesis, oxidation reactions and fluorescence / E. P. Ivakhnenko, P. A. Knyazev, G. V. Romanenko, A. A. Kovalenko, T. E. Ivakhnenko, Y. V. Revinskii, V. I. Minkin, // Tetrahedron. – 2019. – T. 75. – №. 4. – C. 538-544.
60. Ried, W. Reaktionen mit Diazocarbonyl-Verbindungen, XXXIV o-Chinondiazide und o-Chinone als Dehydrobenzol-Fänger / W. Ried, J. T. S. Eng // Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1969. – T. 727. – №. 1. – C. 219-221.
61. Ивахненко, Е.П. Орто-аналог индофеноксильного радикала Коппингера / Е.П. Ивахненко // ЖОрХ. – 1983. – Т. 19. – № 4. – С. 886-887

62. Ivakhnenko, E. P. Synthesis, isolation, and EPR spectra of the stable radical 1-hydroxy-2, 4, 6, 8-tetrakis (tert-butyl)-10-phenoxazinyl / E. P. Ivakhnenko, I. V. Karsanov, V. S. Khandrakova, A. Z. Rubeshov, O. Y. Okhlobystin, V. I. Minkin, M. I. Kabachnik // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. – 1986. – T. 35. – C. 2526-2530.
63. Vol'eva, V. B. Reactions of isomeric 3, 6- and 3, 5-di-tert-butyl-ortho-benzoquinones with  $\text{NH}_3$  / V. B. Vol'eva, T. I. Prokofeva, A. I. Prokofev, I. S. Belostotskaya, N. L. Komissarova, V. V. Ershov // Russian chemical bulletin. – 1995. – T. 44. – C. 1720-1724.
64. Olekhovich, L. P. Tautomerism and stereodynamics in the series of sterically hindered ortho-substituted N-arylquinomines / L. P. Olekhovich, S. N. Lyubchenko, V. I. Simakov, A. I. Shif, S. V. Kurbatov, A. V. Lesin, Y. A. Zhdanov // Doklady akademii nauk. – 1999. – T. 369. – № 5. – C. 632-638.
65. Zaletov, V. G. Sterically crowded chelate complexes of copper (II) with phenoxazinyl ligands: ESR study / V. G. Zaletov, A. I. Shiff, E. P. Ivakhnenko, A. I. Prokofev // Russian chemical bulletin. – 1995. – T. 44. – C. 867-872.
66. Mackenzie, N. E. Quinones. Part 11. The reaction of o-aminothiophenol with o-benzo- and o-naphtho-quinones: a new route to 1H-phenothiazin-1-ones / N. E. Mackenzie, S. Surendrakumar, R. H. Thomson, H. J. Cowe, P. J. Cox, // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions. – 1986. – T. 1. – C. 233.
67. Biegger, P. Synthesis of Triptycene-Substituted Azapentacene and Azahexacene Derivatives. Chemistry / P. Biegger, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz, // A European Journal. – 2016 – T. 22. – № 45. – C. 16315-16322.
68. Gomaa, M. A.-M. Reaction of N1,N2-diarylamidines with 3,4,5,6-tetrachloro-1,2-benzoquinone / M. A.-M. Gomaa, D. Döpp // Tetrahedron. - 2003. – T. 59. – № 31. – C. 5887–5891.
69. Aldoshin, S. M. Synthesis and molecular structure of 7H-12-oxa-3,7-diazapleiadene-substituted 1,3-tropolones / S. M. Aldoshin, Y. A. Sayapin, Z. N. Bang,

- I. O. Bondareva, V. N. Komissarov, I. V. Dorogan, V. I. Minkin, // *Russian Chemical Bulletin*. – 2011. – T. 60. – №7. – C. 1372–1379.
70. Smolyaninov, I.V. Catechol thioethers with physiologically active fragments: Electrochemistry, antioxidant and cryoprotective activities / I. V. Smolyaninov, O. V. Pitikova, E. O. Korchagina, A. I. Poddel'sky, G. K. Fukin, S. A. Luzhnova, A. M. Tichkomirov, E. N. Ponomareva, N. T. Berberova // *Bioorg Chem*. – 2019. – T. 89 – C. 103003.
71. Smolyaninov, I.V. Polyfunctional Sterically Hindered Catechols with Additional Phenolic Group and Their Triphenylantimony(V) Catecholates: Synthesis, Structure, and Redox Properties / I.V. Smolyaninov, A.I. Poddel'sky, S.A. Smolyaninova, M.V. Arsenyev, G.K. Fukin, N.T. Berberova // *Molecules*. – 2020. – T. 12. – №8. – C. 1770.
72. Smolyaninov, I. Electrochemical behavior and anti/prooxidant activity of thioethers with redox-active catechol moiety / I. Smolyaninov, O. Pitikova, E. Korchagina, N. Berberova, A. Poddel'sky, S. Luzhnova // *Monatshefte für Chemie*. – 2018. – T. 149. – №10. – C. 1813-1826.
73. Poneti, G. Magnetic and spectroscopic investigation of thermally and optically driven valence tautomerism in thioether-bridged dinuclear cobalt–dioxolene complexes / G. Poneti, M. Mannini, B. Cortigiani, L. Poggini, L. Sorace, E. Otero, A. Dei // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – T. 52. – №. 20. – C. 11798-11805.
74. Yedase, G. S. Cerium-photocatalyzed aerobic oxidation of benzylic alcohols to aldehydes and ketones / G. S. Yedase, S. Kumar, J. Stahl, B. König, V. R. Yatham // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2021. – T. 17. – №. 1. – C. 1727-1732.
75. Vol'eva, V. B. Oxidation and Alkoxylation of 3, 6-Di-tert-butylpyrocatechol Catalyzed by Mn (OAc)<sub>2</sub> / V. B. Vol'eva, I. A. Novikova, E. V. Ivanova, V. V. Ershov // *Chemischer Informationsdienst*. – 1986. – T. 17. – №. 28. – C. 215-218
76. Prokof'eva, T. I. Synthesis of heterocyclic derivatives of 3, 6-di-tert-butyl-o-benzoquinone by catalytic dehydrocondensation with ethylene glycol, glycerol, and diethanolamine / T. I. Prokof'eva, V. B. Vol'eva, A. I. Prokof'ev, S. Belostotskaya, N. L.

- Komissarov, V. V. Ershov // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2000. – T. 36. – C. 923-930.
77. Shurygina, M. P Alkoxylation of 3,6-di-tert-butyl-1,2-benzoquinone. New bis-1,2-benzoquinones / M. P. Shurygina, M. P. Shurygina, N. O. Druzhkov, M. V. Arsen'ev, M. P. Bubnov, G. K. Fukin, S. A. Chesnokov, V. K. Cherkasov, // *Russ. J. Org. Chem.* – 2011. – T. 47. – C. 486-495.
78. Shurygina, M. P. Photolytic decarbonylation of o-benzoquinones / M. P. Shurygina, Y. A. Kurskii, N. O. Druzhkov, S. A. Chesnokov, L. G. Abakumova, G. K. Fukin, G. A. Abakumov // *Tetrahedron*. – 2008. – T. 64. – №. 41. – C. 9784-9788.
79. Shurygina, M. P. Products and mechanisms of photochemical transformations of o-quinones / M. P. Shurygina, Y. A. Kurskii, N. O. Druzhkov, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov, // *High Energy Chemistry*. – 2010. – T. 44. – №. 3.
80. Huang Z., A Catalyst-Controlled Aerobic Coupling of ortho-Quinones and Phenols Applied to the Synthesis of Aryl Ethers / Z. Huang, J. P. Lumb // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – T. 55. – №. 38. – C. 11543-11547.
81. Li, H. Iron-catalyzed cross-aldol reactions of ortho-diketones and methyl ketones / H. Li, W. Li, Z. Li // *Chemical communications*. – 2009. – №. 22. – C. 3264-3266.
82. Mikhailov, I. E. Reaction of 8-arenesulfonyloxy-2-methylquinolines with 4, 6-di(tert-butyl)-3-nitro-1, 2-benzoquinone / I. E. Mikhailov, A. A. Kolodina, Y. M. Artyushkina, G. A. Dushenko, Y. A. Sayapin, V. I. Minkin, // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – T. 51. – C. 595-598.
83. Gusakov E. A. et al. Design, synthesis and biological evaluation of 2-quinolyl-1, 3-tropolone derivatives as new anti-cancer agents / E. A. Gusakov, I. A. Topchu, A. M. Mazitova, I. V. Dorogan, E. R. Bulatov, I. G. Serebriiskii, V. I. Minkin, // *RSC advances*. – 2021. – T. 11. – №. 8. – C. 4555-4571.
84. Minkin, V. I. New method for the synthesis of  $\beta$ -tropolones: Structures of condensation products of o-quinones with 2-methylquinolines and the mechanism of their formation / V. I. Minkin, S. M. Aldoshin, V. N. Komissarov, I. V. Dorogan, Y. A.

- Sayapin, V. V. Tkachev, A. G. Starikov, // Russian chemical bulletin. – 2006. – T. 55. – C. 2032-2055.
85. Sayapin, Y. A. Synthesis and structure of new 2-(2-quinolyl)-1,3-tropolone derivatives / Y. A. Sayapin, V. N. Komissarov, V. I. Minkin, V. V. Tkachev, S. M. Aldoshin, G. V. Shilov // Russian journal of organic chemistry. – 2005. – T. 41. – C. 1539-1543.
86. Kuropatov, V. A. A reaction of 3,6-di(tert-butyl)-4-chloro-1,2-benzoquinone with potassium ethyl xanthate. New sulfur-containing o-quinones / V. A. Kuropatov, V. K. Cherkasov, Y. A. Kurskii, G. K. Fukin, L. G. Abakumova, G. A. Abakumov // Russian chemical bulletin. – 2006. – T. 55. – C. 708-711.
87. Sayapin, Y. A. Synthesis of 2-(2-quinoxalyl)- $\beta$ -tropolones / Y. A. Sayapin, V. N. Komissarov, D. N. Bang, I. V. Dorogan, V. I. Minkin, V. V. Tkachev, S. M. Aldoshin, G. V. Shilov, V. N. Charushin // Mendeleev Communications. – 2008. – T. 18. – №. 4. – C. 180-182.
88. Tkachev, V. V. Structure of 2-(benzoxazole-2-yl)-5,7-di(tert-butyl)-4-nitro-1,3-tropolone / V. V. Tkachev, Y. A. Sayapin, I. O. Tupaeva, E. A. Gusakov, G. V. Shilov, S. M. Aldoshin, V. I. Minkin // Journal of Structural Chemistry. – 2018. – T. 59. – C. 197-200.
89. Sayapin, Y. A. New Reactions of Contraction of the o-Quinone Ring with the Formation of Derivatives of 2-(2-Indolyl)-cyclopenta [b] pyrrole-3,4-diones and Pyrindino [1,2-a] indoles: A Combined Experimental and Density Functional Theory Investigation / Y. A. Sayapin, I. V. Dorogan, E. Gusakov, D. N. Bang, V. V. Tkachev, I. O. Tupaeva, et al. // ACS omega. – 2021. – T. 6. – №. 28. – C. 18226-18234.
90. Lemal, D. M. o-Fluoranil: Stereochemistry and Mechanism of Its Diels–Alder Reactions / D. M. Lemal, D. Sang, S. Ramanathan // The Journal of Organic Chemistry. – 2009. – T. 74. – №. 20. – C. 7804-7811.
91. Kumar, V. The multifaceted reactivity of o-fluoranil / V. Kumar, S. Ramanathan, D. Sang, X. Chen, D. M. Lemal // The Journal of Organic Chemistry. – 2012. – T. 77. – №. 2. – C. 966-970.

92. Kaicharla, T. Efficient Diels–Alder Reaction of 1, 2-Benzoquinones with Arynes and Its Utility in One-Pot Reactions / T. Kaicharla, S. S. Bhojgude, A. T. Biju // *Organic letters*. – 2012. – T. 14. – №. 24. – C. 6238-6241.
93. Kumar, V. Photochemistry of o-Fluoranil / V. Kumar, D. M. Lemal // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – T. 77. – №. 11. – C. 5017-5021.
94. Nair V., Nair J. S., Vinod A. U. Triphenylphosphane-mediated addition of dimethyl acetylenedicarboxylate to 1, 2-and 1, 4-benzoquinones: Synthesis of novel  $\gamma$ -spirolactones / V. Nair, J. S. Nair, A. U. Vinod // *Synthesis*. – 2000. – T. 2000. – №. 12. – C. 1713-1718.
95. Somarajan Nair, J. Triphenylphosphine promoted addition of dimethyl acetylenedicarboxylate to 1, 2-benzoquinones: facile synthesis of novel  $\gamma$ -spirolactones / J. Somarajan Nair, N. Rath // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. – 1997. – №. 21. – C. 3129-3130.
96. Nair, V. 1, 3-Dipolar cycloaddition reactions of carbonyl ylides with 1, 2-diones: synthesis of novel spiro oxabicycles / V. Nair, K. C. Sheela, D. Sethumadhavan, R. Dhanya, N. P. Rath, // *Tetrahedron*. – 2002. – T. 58. – №. 21. – C. 4171-4177.
97. Nair, V. Novel 1, 3-dipolar cycloaddition reaction of carbonyl ylide with o-quinones / V. Nair, K. C. Sheela, K. V. Radhakrishnan, R. P. Nigam // *Tetrahedron letters*. – 1998. – T. 39. – №. 31. – C. 5627-5630.
98. Nair, V. Construction of heterocycles via 1, 4-dipolar cycloaddition of quinoline–DMAD zwitterion with various dipolarophiles / V. Nair, S. Devipriya, E. Suresh // *Tetrahedron*. – 2008. – T. 64. – №. 16. – C. 3567-3577.
99. Guo, X. Quantification of the ambident electrophilicities of halogen-substituted quinones / X. Guo, H. Mayr // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – T. 136. – №. 32. – C. 11499-11512.
100. Greenaway, K. Enantioselective organocatalytic aryloxylation of  $\beta$ -keto esters / K. Greenaway, P. Dambrosio, A. Ferrali, A. J. Hazelwood, F. Sladojevich, D. J. Dixon // *Synthesis*. – 2011. – T. 2011. – №. 12. – C. 1880-1886.
101. Hernandez-Juan, F. A. Enantioselective organocatalytic aryloxylation of aldehydes

with o-quinones / Hernandez-Juan F. A., Cockfield D. M., Dixon D. J. // *Tetrahedron letters*. – 2007. – T. 48. – №. 9. – C. 1605-1608.

102. Bekele T. et al. Catalytic, enantioselective [4+2]-cycloadditions of ketene enolates and o-quinones: efficient entry to chiral,  $\alpha$ -oxygenated carboxylic acid derivatives / T. Bekele, M. H. Shah, J. Wolfer, C. J. Abraham, A. Weatherwax, T. Lectka // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – T. 128. – №. 6. – C. 1810-1811.

103. Abraham, C. J. A surprising mechanistic “switch” in Lewis acid activation: A bifunctional, asymmetric approach to  $\alpha$ -hydroxy acid derivatives / C. J. Abraham, D. H. Paull, T. Bekele, M. T. Scerba, T. Dudding, T. Lectka // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – T. 130. – №. 50. – C. 17085-17094.

104. Arsenyev M. V. et al. New bis-o-quinone with azine spacer and its cyclization into indazole [2, 1-a] indazole system / M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, A. Y. Fedorov, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // *Mendeleev Communications*. – 2015. – T. 4. – №. 25. – C. 312-314.

105. Arsenyev, M. V. New sterically-hindered catechols/o-benzoquinones. Reduction of 4, 6-di-tert-butyl-2, 3-dihydroxybenzaldehyde / M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, M. P. Shurygina, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // *Mendeleev Communications*. – 2016. – T. 6. – №. 26. – C. 552-554.

106. Poddel'sky, A. I. New sterically-hindered 6th-substituted 3, 5-di-tert-butylcatechols/o-quinones with additional functional groups and their triphenylantimony (V) catecholates / A. I. Poddel'sky, M. V. Arsenyev, T. V. Astaf'eva, S. A. Chesnokov, G. K. Fukin, G. A. Abakumov // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2017. – T. 835. – C. 17-24.

107. Zhreb'tsov, M. A. Synthesis and structure of sterically hindered o-benzoquinone carboxylic acid / M. A. Zhreb'tsov, M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, S. A. Chesnokov, V. K. Cherkasov // *Mendeleev Communications*. – 2021. – T. 31. – №. 2. – C. 268-270.

108. Bukhvalova, S. Y. New Sterically Hindered Bis-o-Benzoquinones with Electron-Donor Bridging Groups and Related Binuclear Triphenylantimony (V) Catecholate Complexes / S. Y. Bukhvalova, E. R. Zhiganshina, T. V. Astaf'eva, M. V. Arsenyev, E.

V. Baranov, S. A. Chesnokov, A. I. Poddel'sky // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2020. – T. 46. – C. 817-827.

109. Zhiganshina, E. R. Trans-etherification of catechol-type benzylic ether with diols as a route to new sterically hindered bis-catechols / E. R. Zhiganshina, M. V. Arsenyev, A. S. Shavyrin, E. V. Baranov, S. A. Chesnokov // *Mendeleev Communications*. – 2019. – T. 29. – №. 1. – C. 91-93.

110. Ley, K. Über Sauerstoffradikale, V. Mitteil.: Über die Nitrierung des 2.4. 6-Tert.-butyl-phenols / K. Ley, E. Müller, K. Ley, E. Müller // *Chemische Berichte*. – 1956. – T. 89. – №. 6. – C. 1402-1412.

111. Pérez-García, L. Spontaneous resolution under supramolecular control / L. Pérez-García, D. B. Amabilino // *Chemical Society Reviews*. – 2002. – T. 31. – №. 6. – C. 342-356.

112. D'Oria, E. Spontaneous resolution of enantiomers by crystallization: insights from computed crystal energy landscapes / E. D'Oria, P. G. Karamertzanic, S. L. Price // *Crystal growth & design*. – 2010. – T. 10. – №. 4. – C. 1749-1756.

113. Amabilino, D. B. Spontaneous deracemization / D. B. Amabilino, R. M. Kellogg // *Israel Journal of Chemistry*. – 2011. – T. 51. – №. 10. – C. 1034-1040.

114. Conroy, H. Nuclear magnetic resonance in organic structural elucidation / H. Conroy // *Adv. Org. Chem*. – 1960. – T. 2. – C. 265.

115. Meerwein, H. Über unsymmetrische cyclische und acyclische Pinakone und deren Umlagerungsprodukte; ein Beitrag zur Kenntnis der Pinakolinumlagerung / H. Meerwein // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1913. – T. 396. – №. 2-3. – C. 200-263.

116. Shubin, V. G. Stable Carbocation Chemistry / V. G. Shubin, G. I. Borodkin, G. K. S. Prakash, P.v.R. Schleyer, P. R. Schleyer // Wiley: New York. – 1997. – C. 231-264.

117. Goesc, B. Name Reactions for Homologations / B. Goesc, J. J. Li / John Wiley & Sons: New York. – 2009. – C. 319-333.

118. Zhang, X. M. Recent applications of the 1, 2-carbon atom migration strategy in complex natural product total synthesis / X. M. Zhang, Y. Q. Tu, F. M. Zhang, Z. H. Chen, S. H. Wang, // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – T. 46. – №. 8. – C. 2272-2305.

119. Song, Z. L. Semipinacol rearrangement in natural product synthesis / Z. L. Song, C. A. Fan, Y. Q. Tu // *Chemical reviews*. – 2011. – T. 111. – №. 11. – С. 7523-7556.
120. Baroudi, A. Deciphering the exceptional selectivity of semipinacol rearrangements in cis-fused  $\beta$ -lactam diols using high-level quantum chemical methods / Baroudi A., Karton A. // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2019. – T. 6. – №. 6. – С. 725-731.
121. Nakamura, K. Theoretical study of the reaction mechanism and migratory aptitude of the pinacol rearrangement / K. Nakamura, Y. Osamura // *Journal of The American Chemical Society*. – 1993. – T. 115. – №. 20. – С. 9112-9120.
122. Grisafi A. et al. Symmetry-adapted machine learning for tensorial properties of atomistic systems / A. Grisafi, D. M. Wilkins, G. Csányi, M. Ceriotti, // *Physical review letters*. – 2018. – T. 120. – №. 3. – С. 036002.
123. Bhattacharya, S. Structural systematics for o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>XY ligands with X, Y= O, NH, and S donor atoms. o-Iminoquinone and o-Iminothioquinone complexes of ruthenium and osmium / S. Bhattacharya, P. Gupta, F. Basuli, C. G. Pierpont // *Inorganic chemistry*. – 2002. – T. 41. – №. 22. – С. 5810-5816.
124. Xu, X. L. Catalytic electrophilic alkylation of p-quinones through a redox chain reaction / X. L. Xu, Z. Li // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – T. 56. – №. 28. – С. 8196-8200.
125. Sayapin, Y. A. Synthesis and structure of 3-(tert-butyl)-10,10-dimethyl-10H-indolo[1,2-a]indoline-1,4-dione / Y. A. Sayapin, I. O. Tupaeva, E. A. Gusakov, G. V. Shilov, V. V. Tkachev, S. M. Aldoshin, V. I. Minkin // *Doklady Chemistry*. – 2015. – T. 460. – №. 33–36.
126. Wang, Y. Z. Recent Advances in Direct Functionalization of Quinones / Y. Z. Wang, S. L.-H. Zou // *Eur. J. Org. Chem*. – 2019. – С. 2179-2201.
127. King, T. J. 175. The chemistry of colour reactions. The Craven reaction / T. J. King, C. E. Newall // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1965. – С. 974-977..
128. Кутырев А. А. Нуклеофильные реакции хинонов / А. А. Кутырев, В. В. Москва // *Успехи химии*. – 1991. – Т. 60. – №. 1. – С. 134-168.
129. Kappe, T. Zur Reaktion von Diketen mit Keton-anilen / T. Kappe, I. Herbst, E.

Ziegler // Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly. – 1971. – T. 102. – №. 3. – C. 848-857.

130. Kato T. et al. Studies on ketene and its derivatives. XXXVII. Reaction of diketene with ketone anil and related compounds / T. Kato, H. Yamanaka, Y. Yamamoto, T. Sakamoto // Yakugaku Zasshi: Journal of the Pharmaceutical Society of Japan. – 1970. – T. 90. – №. 5. – C. 613-617.

131. Nifant'ev, I. E. Synthesis of Heteroarene-Fused Cyclopentadienes and Related Compounds Suitable for Metallocene Preparation / I. E. Nifant'ev, P. V. Ivchenko // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2020. – T. 362. – №. 18. – C. 3727-3767.

132. Norton D. G. Preparation of ketimines and the corresponding secondary amines / D. G. Norton, V. E. Haury, F.C. Davic, L.J. Mitchell, S.A. Ballard // J. Org. Chem. – 1954. – T. 19. – C. 1054.

133. Xiao, F. Cu (II)-promoted three-component coupling sequence for the efficient synthesis of substituted quinolones / F. Xiao, W. Chen, Y. Liao, G. J. Deng, // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2012. – T. 10. – №. 43. – C. 8593-8596.

134. Kuleshov, D. O. Study of the Aniline and Acetone Condensation Reaction under Electrospray Ionization Conditions / D. O. Kuleshov, D. M. Mazur, I. A. Gromov, E. N. Alekseyuk, N. R. Gall, O. V. Polyakova, A. T. Lebedev, L. N. Gall // Journal of Analytical Chemistry. – 2020. – T. 75. – C. 1647-1652.

135. Berson, J. A. Orbital-symmetry-forbidden reactions / J. A. Berson // Accounts of chemical research. – 1972. – T. 5. – №. 12. – C. 406-414.

136. Chen Y., Dannenberg J. J. Cooperative 4-pyridone H-bonds with extraordinary stability. A DFT molecular orbital study // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – T. 128. – №. 25. – C. 8100-8101.

137. Rodríguez-Martín, Y. Combining Coordination Chemistry and Hydrogen Bonds: Synthetic, Crystal Structures and Thermal Behavior of the Complexes Aqua (2, 2'-Bipyridine-N, N')-(Malonamide-O, O')-M (II) Dinitrate (M= Cu, Ni) / Y. Rodríguez-Martín, P. A. Lorenzo-Luic, P. Gili, C. Ruiz-PÉrez // Journal of Coordination Chemistry. – 2003. – T. 56. – №. 3. – C. 181-191.

138. Sumathi, S. Synthesis and studies on Cu (II), Co (II), Ni (II) complexes of Knoevenagel  $\beta$ -diketone ligands / S. Sumathi, P. Tharmaraj, C. D. Sheela, C. Anitha // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2012. – T. 97. – C. 377-383.
139. Bent, S. J. Copper malonamide complexes and their use in azide–alkyne cycloaddition reactions / S. J. Bent, M. F. Mahon, R. L. Webster // *Dalton Transactions*. – 2015. – T. 44. – №. 22. – C. 10253-10258.
140. Asari, A. H. Origins of the Stereoselectivity in a Thiourea–Primary Amine-Catalyzed Nazarov Cyclization / A. H. Asari, Y. H. Lam, M. A. Tiuc, K. N. Houk, // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137. – №. 40. – C. 13191-13199.
141. Marenich, A. V. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions / A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – T. 113. – №. 18. – C. 6378-6396.
142. Zhang, Y. Pyridones in drug discovery: Recent advances / Y. Zhang, A. Pike // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2021. – T. 38. – C. 127849.
143. Stegmann, H. B. ESR-Untersuchungen einer Modell-Phenoxazinsynthese / H. B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker, H. Bürk // *Chemische Berichte*. – 1968. – T. 101. – №. 1. – C. 262-271.
144. Roy, S. K. Aerial oxidation of protonated aromatic amines. Isolation, x-ray structure, and redox and spectral characteristics of N-containing dyes / S. K. Roy, S. Samanta, M. Sinan, P. Ghosh, S. Goswami // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – T. 77. – №. 22. – C. 10249-10259.
145. Martinek, M. Darstellung einiger Derivate des Gallocyaninmethylesters / M. Martinek, M. Kotouček, E. Ružička // *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*. – 1967. – T. 98. – C. 1532-1536.
146. Hagfeldt, A. et al. Dye-sensitized solar cells / A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson // *Chemical reviews*. – 2010. – T. 110. – №. 11. – C. 6595-6663.

147. Yahya, M. Organic/metal-organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSC): Recent developments, new trends, and future perceptions / M. Yahya, A. Bouziani, C. Ocak, Z. Seferoglu, M. Sillanpa // *Dyes and Pigments*. – 2021. – Т. 192. – С. 109227.
148. Parker, C. A. Correction of fluorescence spectra and measurement of fluorescence quantum efficiency / C. A. Parker, W. T. Rees // *Analyst*. – 1960. – Т. 85. – №. 1013. – С. 587-600.
149. Magde, D. Absolute luminescence yield of cresyl violet. A standard for the red / D. Magde, J. H. Brannon, T. L. Cremers, J. Olmsted // *Journal of Physical Chemistry*. – 1979. – Т. 83. – №. 6. – С. 696-699.
150. An access to 1H-cyclopenta[b]pyridine-4,5-diones via condensation of 6-nitro-1,2-o-quinone with arylamines and acetone / E. Ivakhnenko, V. Malay, O. Demidov, A. Starikov, V. Minkin // *Tetrahedron*. – 2022. – Т. 103. – С. 132575. – DOI 10.1016/j.tet.2021.132575.
151. Michael addition of amines to sterically crowded ortho-benzoquinone completed with unprecedented 1,2-shift of a tert-butyl group / E. Ivakhnenko, V. Malay, G. Romanenko, O. Demidov, P. Knyazev, A. Starikov, V. Minkin // *Tetrahedron*. – 2021. – Т. 79. – С. 131841. – DOI 10.1016/j.tet.2020.131841
152. Ivakhnenko, E. A new heteropentacyclic system via coupling sterically crowded o-benzoquinone with o-phenylenediamines / E. Ivakhnenko, V. Malay, O. Demidov, P. Knyazev, N. Makarova, V. Minkin // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2023. – Т. 21. – С. 621-631. – DOI 10.1039/D2OB02165J
153. Малай, В.И. Новые продукты присоединения аминов по Михаэлю к стерически затрудненному орто-бензохинону / В. И. Малай, Е.П. Ивахненко // *Химия: достижения и перспективы : сборник научных статей по материалам VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Ростов-на-Дону, 21-22 мая 2021 года*. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2021. – С. 601-603.

154. Малай, В.И. Простой трехкомпонентный синтез производных 1Н-циклопента[b]пиридин-4,5-диона / В. И. Малай, Е.П. Ивахненко // Химия: достижения и перспективы : сборник научных статей VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной памяти д.х.н. В.В. Лукова. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2022. – С. 568-570.
155. Синтез, строение и свойства трехдентатного лиганда на основе хиноксалино[2,3-b]феноксахиновой системы / В. И. Малай, Е. П. Ивахненко, О. П. Демидов, Ю. В. Критченко, Н. И. Мережко // Спектроскопия координационных соединений : сборник научных трудов XIX Международной конференции, г. Туапсе, 18-23 сентября 2022 г. – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2022. – С. 170.
156. Взаимодействие вторичных аминов с 4,6-ди-*трет*-бутил-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-дионом / Н. И. Мережко, В. И. Малай, Ю. В. Критченко, Е. П. Ивахненко // Наука Юга России: достижения и перспективы : XVIII Ежегодная молодежная научная конференция (г. Ростов-на-Дону, 18-29 апреля 2022) : тезисы докладов. – Ростов-на-Дону : ЮНЦ РАН, 2022. – С. 66.
157. Взаимодействие аминов с 4,6-ди-*трет*-бутил-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-дионом / Н. И. Мережко, В. И. Малай, Е. П. Ивахненко, С. Е. Кислицин // Фундаментальные исследования, инновационные технологии и передовые разработки в интересах долгосрочного развития Юга России : материалы Международного научного форума, посвященного 20-летию ЮНЦ РАН (г. Ростов-на-Дону, 8–10 февраля 2023 г.). – Ростов-на-Дону : ЮНЦ РАН, 2023. – С. 44-45. – Режим доступа: [https://www.ssc-ras.ru/ckfinder/userfiles/files/Forum2023\\_sbormik\\_PRINT.pdf](https://www.ssc-ras.ru/ckfinder/userfiles/files/Forum2023_sbormik_PRINT.pdf) (дата обращения 13.06.2023).

## Приложение

## Нумерация новых соединений

