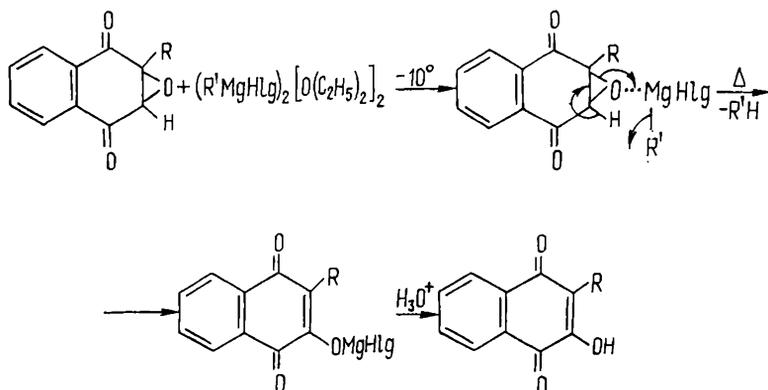


ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДОВ-1,4-НАФТОХИНОНОВ С РЕАКТИВОМ ГРИНЬЕРА

Н. Л. Лысенко, А. И. Бобров

Ранее сообщалось, что при обработке 2,3-эпокси-1,4-нафтохинона бромистоводородной кислотой в зависимости от условий получается 2-бром-1,4-нафтохинон или 3-бром-2-окси-1,4-нафтохинон [1]. Аналогичные продукты неожиданно получаются при обработке эпоксиафтохинонов реактивами Гриньяра и бромидом магния [2, 3]. В то же время, при взаимодействии 2,3-эпокси-2-метил-1,4-нафтохинона с метилмагнийбромидом не удалось выделить каких-либо продуктов реакции [2].

Нами изучена реакция этил-, пропил-, бутил- и фенилмагнийбромидов с эпоксидами 1,4-нафтохинона (I) и 2-метил-1,4-нафтохинона (II). Независимо от природы радикала реактивов Гриньяра эпоксиды I и II превращаются соответственно в известные 2-окси-1,4-нафтохинон (III) и 3-окси-2-метил-1,4-нафтохинон (IV) с примесью 3-бром-2-метил-1,4-нафтохинона (V). Реакция проводилась в соответствии с методикой, общепринятой для синтеза спиртов из эпоксидов и реактивов Гриньяра [4]. Однако в данном случае, несмотря на изменение условий реакции в широких пределах, всегда наблюдалась изомеризация, а не присоединение реактива Гриньяра с образованием спирта. Этот процесс можно представить следующей схемой:



где $R = \text{CH}_3$, H ; $R' = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 .

2-Окси-1,4-нафтохинон (III). К раствору реактива Гриньяра, полученного из 0,0025 моля галоидного производного и 0,06 г (0,0024 моля) магния в 15 мл эфира, в течение 30 мин при -10° и перемешивании приливали раствор эквимолярного количества I в 50 мл абсолютного эфира. Смесь выдерживали при 0° 24 ч. После отгонки эфира к остатку приливали 10 мл сухого толуола и нагревали на кипящей водяной бане 3 ч. По охлаждению содержимое колбы разлагали водой, подкисленной соляной кислотой. Толуольный слой отделяли, водный экстрагировали эфиром. Из толуольного и эфирного слоев получили осадок. Выход 50—70 %; т. пл. 190° (этанол), по [5] 190° (разл.).

3-Окси-2-метил-1,4-нафтохинон (IV) получали по аналогичной методике. Выход 20—40 %; т. пл. $172\text{—}173^\circ$ (этанол), по [3] 173° .

1. Бобров А. И., Лысенко Н. Л. Взаимодействие α -окиси нафтохинона-1,4 с хлористо- и бромистоводородными кислотами.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 9, с. 900—901.
2. *Naphthoquinones of the vitamin K, type of structure* / L. F. Fieser, W. P. Campbell, E. M. Fry, M. D. Gates.— J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, N 8, p. 3216—3223.
3. Read G., Ruiz V. M. Quinone epoxides VIII. C-Acetyl fission and C \rightarrow O—acetyl migration is reactions of acetylquinone epoxides and related compounds.— J. Chem. Soc. P. I, 1973, N 4, p. 368—373.
4. Малиновский М. С. Реакции α -окисей с металлорганическими соединениями.— В кн.: Окиси олефинов и их производные.— М.: Госхимиздат, 1961, с. 326—352.
5. Гринев А. Н., Архангельская Н. В., Урецькая Г. Я. Исследования в области хинонов. XLV. Взаимодействие солей арилдиазония с 2-диметиламино-1,4-нафтохиноном и 4-диметиламино-1,2-нафтохиноном.— Журн. орган. химии, 1969, 5, № 8, с. 1472—1476.

Калининградский
государственный университет

Поступила
30.11.82