

УДК 547.5

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ХІНОЇДНИХ СПОЛУК. I. ГАЛОГЕНУВАННЯ ТА РЕАКЦІЇ ХІНОЇДНИХ СПОЛУК З N-НУКЛЕОФІЛЬНИМИ РЕАГЕНТАМИ

М.С.Курка, О.Б.Миколів, О.П.Бондарчук, М.В.Стасевич, Р.Я.Мусянович,
Н.Г.Марінцова, В.П.Новіков

Національний університет “Львівська політехніка”
79013, м. Львів-13, вул. С.Бандери, 12. E-mail: vnovikov@polynet.lviv.ua

Ключові слова: хінони; хінонметиди; хіноніміни; хінолони; СН-кислоти; аміни; гетероцикли

Систематизовані та узагальнені дані з синтезу та властивостей хіноїдних сполук, одержаних на кафедрі технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології Національного університету “Львівська політехніка”.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF QUINONOID COMPOUNDS. I. HALOGENATION AND REACTIONS OF QUINONOID COMPOUNDS WITH N-NUCLEOPHILIC REAGENTS

M.S.Kurka, O.B.Mykoliv, O.P.Bondarchuk, M.V.Stasevych, R.Ya.Musyanovych, N.G.Marintsova, V.P.Novikov

The data about the synthesis and properties of quinonoid compounds obtained at the Department of Technology of Biologically Active Substances, Pharmacy and Biotechnology of National University “Lviv Polytechnic” have been systematized and generalized.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХИНОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. I. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ И РЕАКЦИИ ХИНОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С N-НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

М.С.Курка, О.Б.Миколиві, О.П.Бондарчук, М.В.Стасевич, Р.Я.Мусянович, Н.Г.Маринцова, В.П.Новиков

Систематизированы и обобщены данные по синтезу и свойствам хиноидных соединений, полученных на кафедре технологии биологически активных соединений, фармации и биотехнологии Национального университета “Львовская политехника”.

Хіноїдні сполуки відіграють виняткову роль у біохімічних процесах живого організму [1]. З іншого боку, висока реакційна здатність та широкий спектр можливостей їх практичного застосування (лікарські препарати, пестициди, барвники і т.п.) зумовлюють постійну зацікавленість у дослідженнях цих сполук. На теперішній час відомо п'ять оглядових монографій [2-6] та декілька журнальних оглядів [7-10] стосовно хімії та біологічної активності хіноїдних сполук. У цій оглядовій статті увагу буде зосереджено на власних дослідженнях авторів.

Галогенування хіноїдних структур

Згідно з квантово-хімічними розрахунками хіноїдний фрагмент у цілому можна віднести до акцепторів електронів і за теорією Пірсона [11, 12] до системи з наявністю м'яких та жорстких атомів вуглецю.

Галогенозаміщені хіноїдні сполуки є зручними синтонами для подальших цілеспрямованих синтезів потенційних біологічно активних сполук. У літературі достатньо повно висвітлені процеси галогенування простих незаміщених 1,2- і 1,4-бензо- та нафтохінонів [13, 16], однак інші хіноїдні системи практично не вивчались. Ця проблема

була вирішена шляхом проведення наших досліджень, які показали, що напрям галогенування хіноїдних сполук залежить від їх будови, природи галогенуючого агента, розчинника, умов проведення процесу. При хлоруванні або бромованні хінонів **1** молекулярним галогеном проходить його приєднання до активованого подвійного зв'язку з утворенням відповідних галогенідів **2** — транс-продуктів з аксіальним розташуванням атомів галогену в циклогексановому кільці, що приймає конформацію “напівкрісла” [17-26] (схема 1).

Анхімерний вплив хіноїдної карбонільної групи та регіоселективне елімінування галогеноводню з дигалогенідів **2** та тригалогенідів **3** приводить до відповідних моно- **3** і ди- **5** галогенозаміщених похідних.

Необхідно відзначити, що дигалогеніди **2** фіксуються тільки у розчині, натомість тригалогеніди **3** хінонімінів та метиленхінонів, на відміну від тригалогенідів хінонів, були виділені в індивідуальному стані.

Подібний механізм приєднання молекули галогену — елімінування хлороводню спостерігається і для орто-хіноїдних систем **6** (схема 2).

У випадку о-хінонметидів (X=O, X'=CA₂) селективне відщеплення хлоро- або бромоводню від

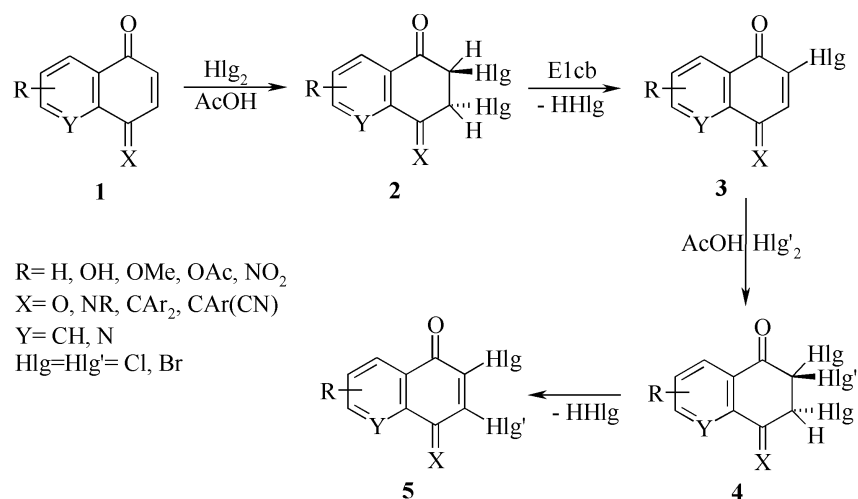


Схема 1

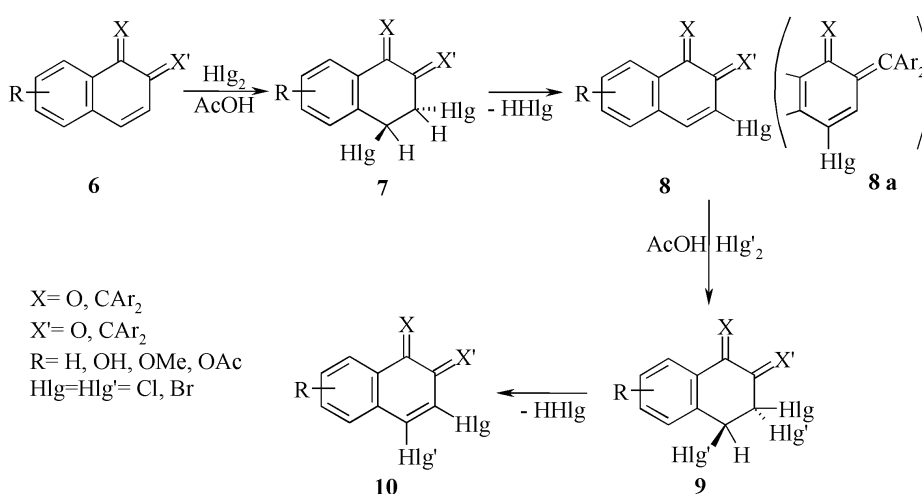


Схема 2

дигалогенідів **7** зумовлене анхімерним впливом $C=O$ групи, а від тригалогенідів **9** — геометрично напруженим оточенням $C-C$ зв'язку, що зникає при *син*-елімінаванні з гош-розташуванням атомів галогену та водню, які відходять.

Зручним високоселективним хлоруючим агентом хіноїдних сполук, зокрема, з екзоциклічною

аміногрупою є *t*-BuOCl, який реагує виключно по атому вуглецю хіноїдного кільця [28] (схема 3).

Аналогічна закономірність була виявлена і для низки амінопохідних 1,4-хінонів [22, 29] (схема 4).

Необхідно відзначити, що хлорування хінон-метидів і хінонімінів **15** молекулярним хлором у CCl_4 у присутності триетиламіну приводить до

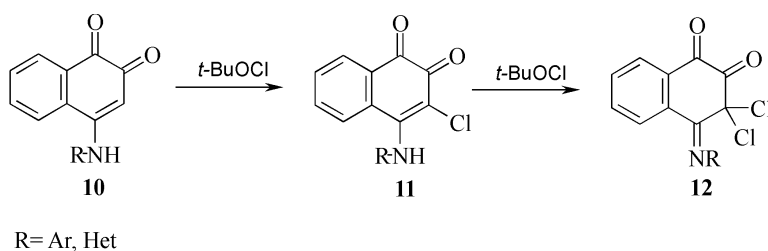


Схема 3

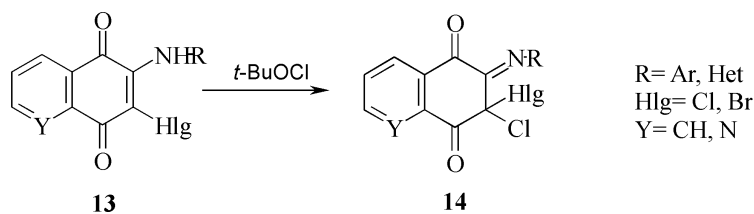


Схема 4

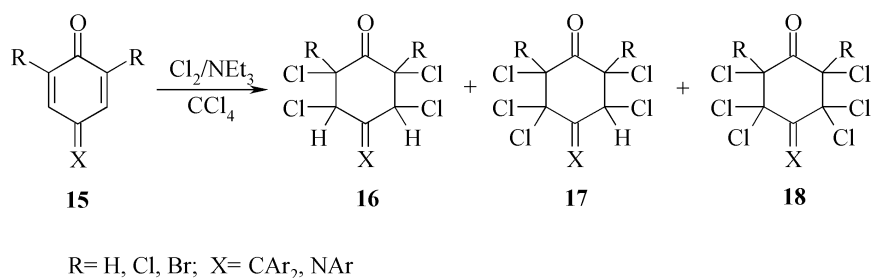


Схема 5

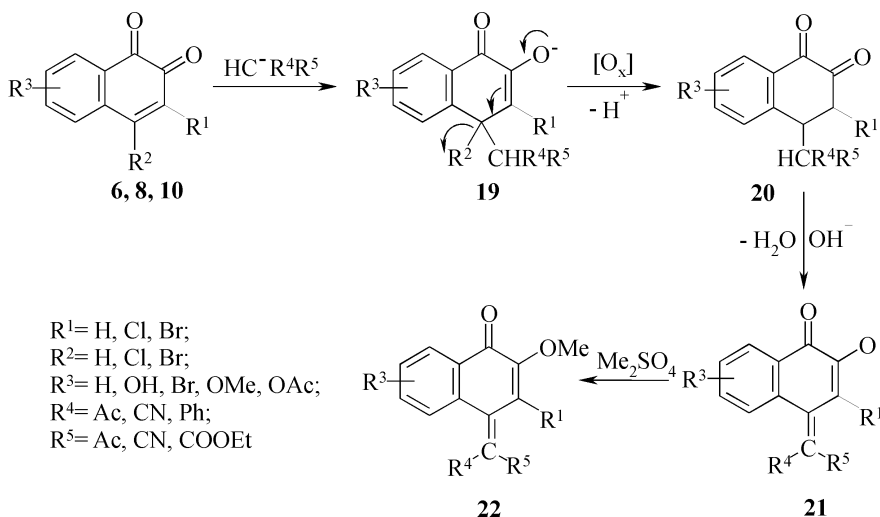


Схема 6

суміші продуктів поглибленого хлорування 16-18 [27] (схема 5).

Реакції хіноїдних сполук з СН-кислотами

В літературі відсутні узагальнюючі відомості про вплив замісників на процес взаємодії хіноїдних систем з β-дикарбонільними сполуками. Реакції хінонметидів, хінолінів з такого роду об'єктами не досліджувались, відомі лише поодинокі приклади взаємодії 1,4-хінонімінів з СН-кислотами. Розрізненими та суперечливими є дані щодо взаємодії хінолінхінонів, обмежені відомості про подібні реакції навіть для достатньо добре вивчених 1,2- і 1,4-хінонів [2, 3, 30-57].

З метою усунення цих прогалин нами було досліджено взаємодію *o*-нафтохінонів **6, 8, 10** з СН-кислотами [58, 59], яка легко і з високими виходами перебігає як у присутності кислот (ZnCl₂, BF₃), так і основ Льюїса (піперидин, NEt₃, NaOEt) (схема 6).

Нафтохінони **6, 8, 10** приєднують “м'який” карбаніон СН-кислоти по найбільш “м'якому” С⁴-центру, даючи інтермедрати **19**, які в умовах

основного каталізу та в присутності окисника утворюють *o*-хінони **20**. Останні у лужному середовищі перетворюються на ізомерні хінонметиди **21**, метилювання яких приводить до стійких 2-метокси-1,4-нафталінонів **22**.

Цікаво відзначити незвичність перебігу реакції бонафтону **6** з фосфоровмісною СН-кислотою — диметилбензилфосфонатом [60], в якій інтермедрат **23** в умовах основного каталізу у присутності окисника легко розщеплюється по лабільному С-Р зв'язку з утворенням нафталінону **24** (схема 7).

На відміну від інших 1,4-хінонів при взаємодії 2-*R*'-5-метокси-1,4-нафтохінону **1, 3** з ацетилацетоном не спостерігається *O*-ацилювання **25**, а утворюється сполука **26**. У випадку ціаноцетового естеру проміжний продукт **27** зазнає внутрішньомолекулярної циклізації до **28** [58, 59] (схема 8).

Взаємодія дихлорхінолінхінону **5** з етилціан-ацетатом проходить неселективно з утворенням суміші ізомерів **29a,b**, розділених методом препаративної хроматографії, та продуктів їх подальших термічних перетворень **30-33a,b** (схема 9).

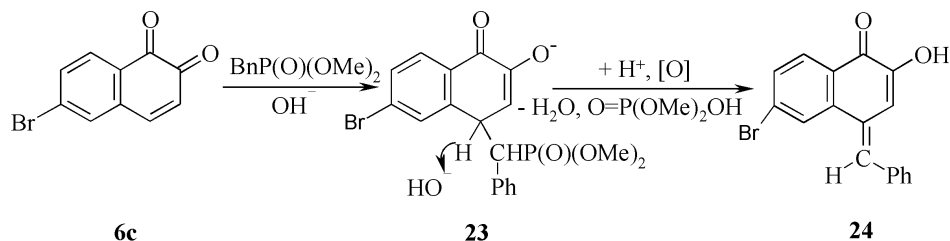


Схема 7

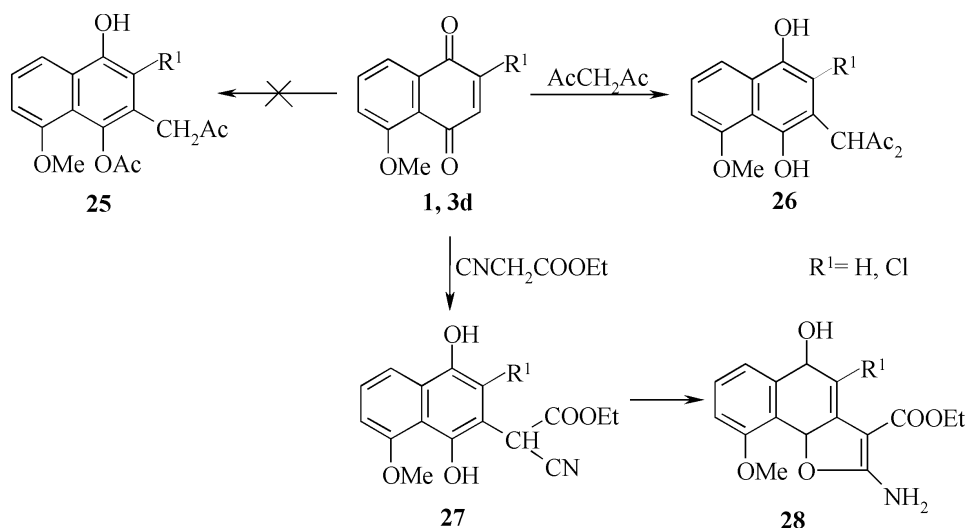


Схема 8

Співвідношення ізомерів **29a** до **29b** складає приблизно 3:2.

Хіноніміни реагують з “м’якими” карбаніонами переважно за участю атомів вуглецю хіноїдного кільця. Наприклад, N-феніл-1,4-бензохінонімін **15** утворює з димедоном та ацетилацетоном відповідні похідні **34-38** [61] (схема 10).

N-Феніл-1,4-нафтохінонімін **39** взаємодіє з ціаноцтовим естером в умовах реакції Міхаеля з

утворенням багатокомпонентної суміші продуктів, із якої були виділені та ідентифіковані сполуки **39-45** (схема 11).

Найочевидніше, що фуран **41** та бензанельовані індоли **42, 43** утворюються із проміжної сполуки **40**: перший — завдяки атаці гідроксигрупи на потрійний зв’язок $\text{C}\equiv\text{N}$ з наступною ізомеризацією іміно-форми в аміну **41** (схема 12). Подібним чином циклізація за участю феніламіно-

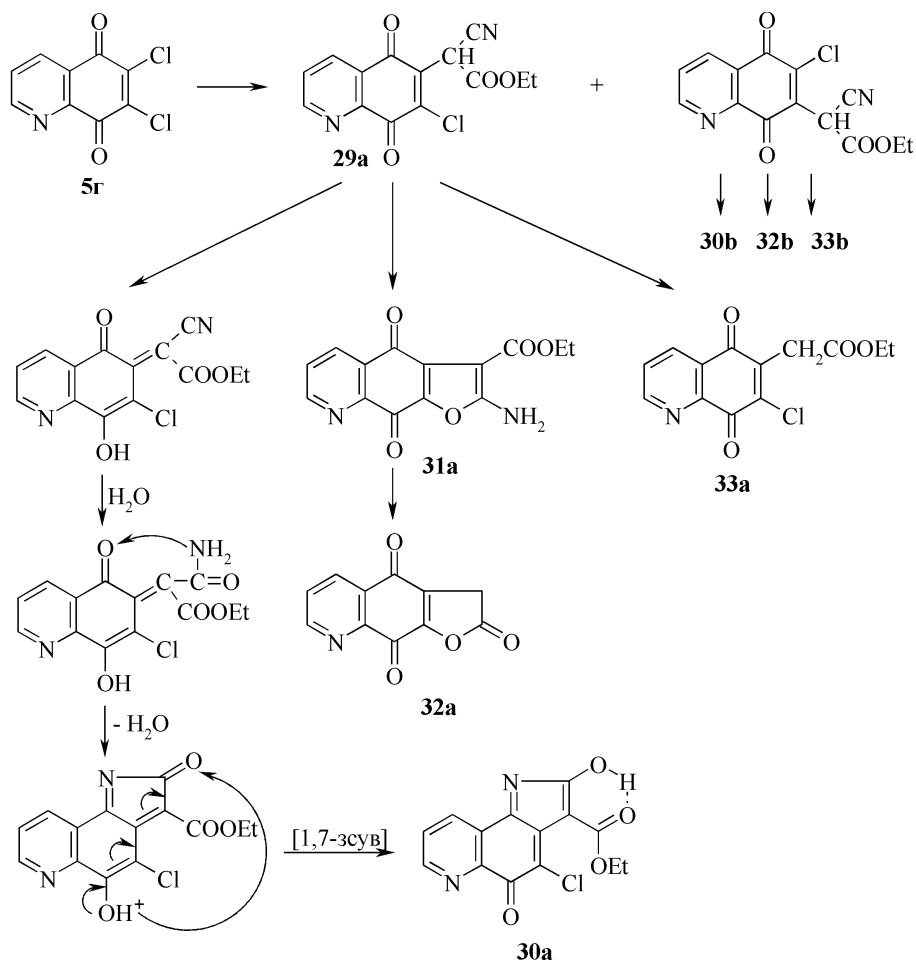


Схема 9

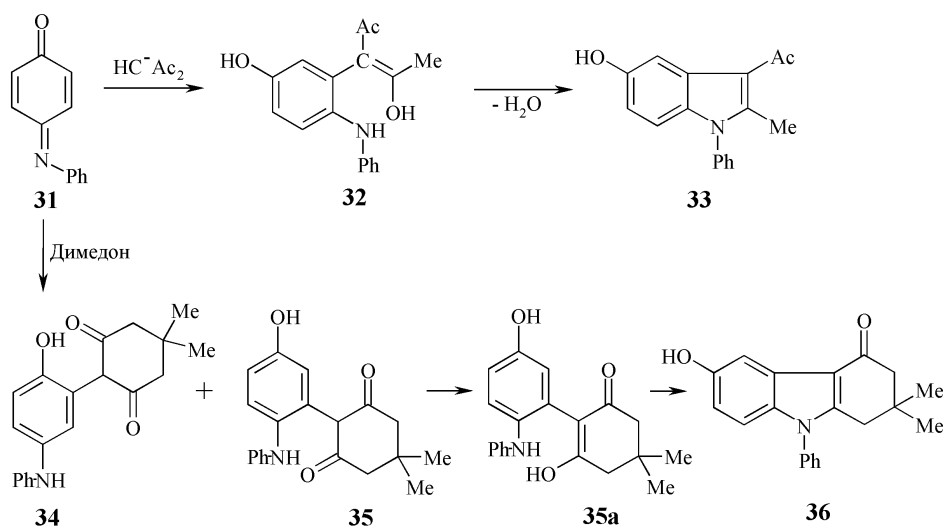


Схема 10

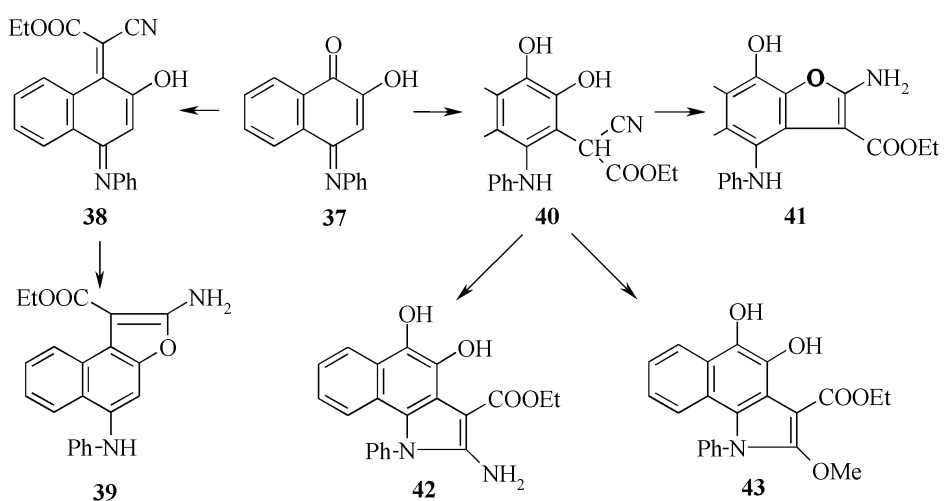


Схема 11

групи приводить до індолу **42**, а омилення нітрильної групи — до індолу **43**.

2-R-заміщені 4-хінолони **44** реагують з димедоном у присутності $ZnCl_2$ по положенню 3 з утворенням продукту преднання **45** за Міхаелем, який циклізується у **48** (схема 13).

2,2-Дихлоропохідні **14** при взаємодії з СН-кислотами в умовах реакції Міхаеля дають продукти часткового відновлення циклогексенового кільця **49** (схема 14).

На відміну від імінодихлоридів **14** реакція оксодихлоридів **50** з ацетооцтовим естером відбува-

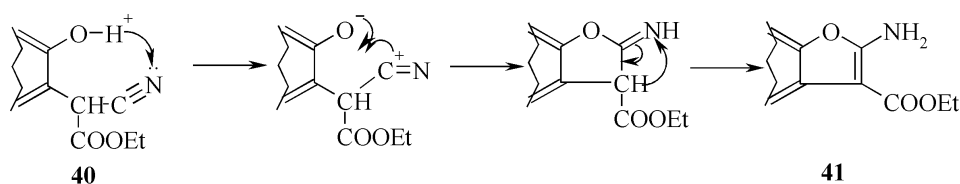
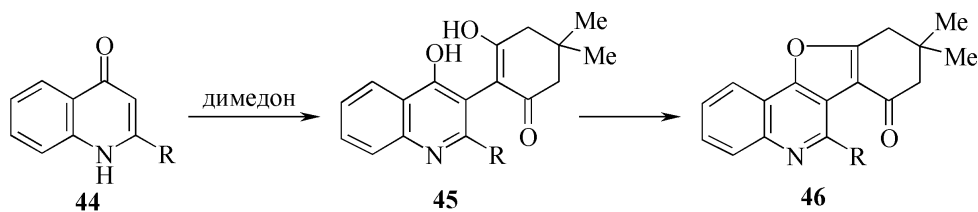
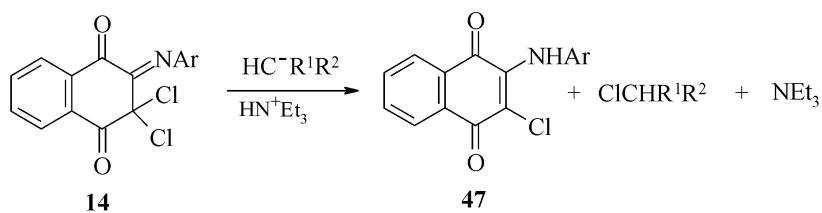


Схема 12



R = OH, OMe, Me

Схема 13



R¹= CN, Ac, COOH R²= COOEt

Схема 14

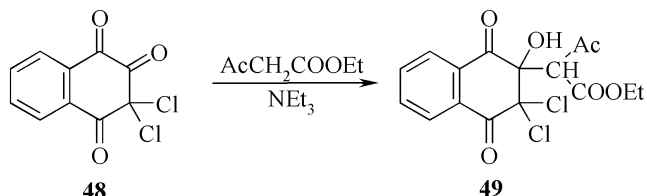


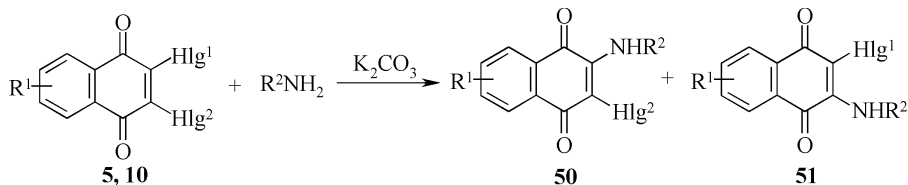
Схема 15

ється за механізмом нуклеофільного приєднання до подвійного зв'язку карбонільної групи і приводить до сполук **51** (схема 15).

Необхідно відзначити, що просторові перешкоди в хінонметидах заважають участі у реакціях з карб-аніонами СН-кислот “найм'якшого” екзоциклічного атома вуглецю.

Взаємодія хіноїдних сполук з амінами

Реакції простих, незаміщених хінонів досить добре вивчені і описані в літературі [2-4], однак вплив замісників на напрям та особливості їх перебігу з хінонметидами та хінолонами не досліджувались.



R¹= H, OH, OMe, OAc, NO₂, NH₂, NHAc;
R²= Alk, Ar, Het;
Hlg¹= Cl, Br; Hlg²= Cl, Br

Схема 16

Найбільш зручними синтонами для подальших перетворень є дигалогенозаміщені нафтохінони **5**, **10**, в яких один із атомів галогену заміщується на залишок аміну, і залежно від замісника у бензольному кільці утворюються ізомери **52a** і **52b** в різних співвідношеннях (схема 16).

У випадку дигалогеноюглолу (R¹=5-OH) між OH-групою і атомом кисню C⁴=O-групи утворюється внутрішній водневий зв'язок, що викликає перерозподіл електронної густини і, як наслідок, збільшення електрофільності атома C² у порівнянні з атомом C³, внаслідок чого реакції з амінами переважно будуть відбуватися по C²-атому, із співвідношенням 2-R-аміноізомера до 3-R-аміноізомера ≈ 8 : 1. Нижче наведені приблизні узагальнюючі співвідношення ізомерів (таблиця).

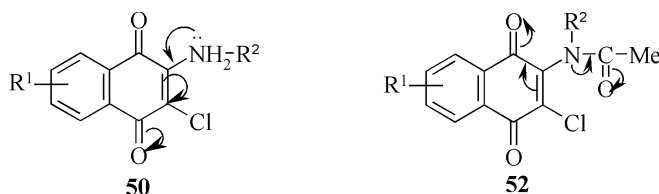
Таким чином, замісники в бензольному кільці (крім 5-NHAc) суттєво впливають на напрям реакції заміщення атома хлору на амінний залишок.

Для заміни другого атома галогену в хінонах **5**, **10** попередньо необхідно проацильовати наявний

Таблиця

Співвідношення 2(3)-R-аміноізомерів

	H	5-OH	5-OMe	5-OAc	5-NH ₂	5-NHAc	5-NO ₂
2-ізомер 52a	1	8	2	2	9	1	3
3-ізомер 52b	1	1	7	7	1	1	2



R¹ = H, OH, OMe, OAc, NH₂, NHAc, NO₂ R²= Alk, Ar, Het

Схема 17

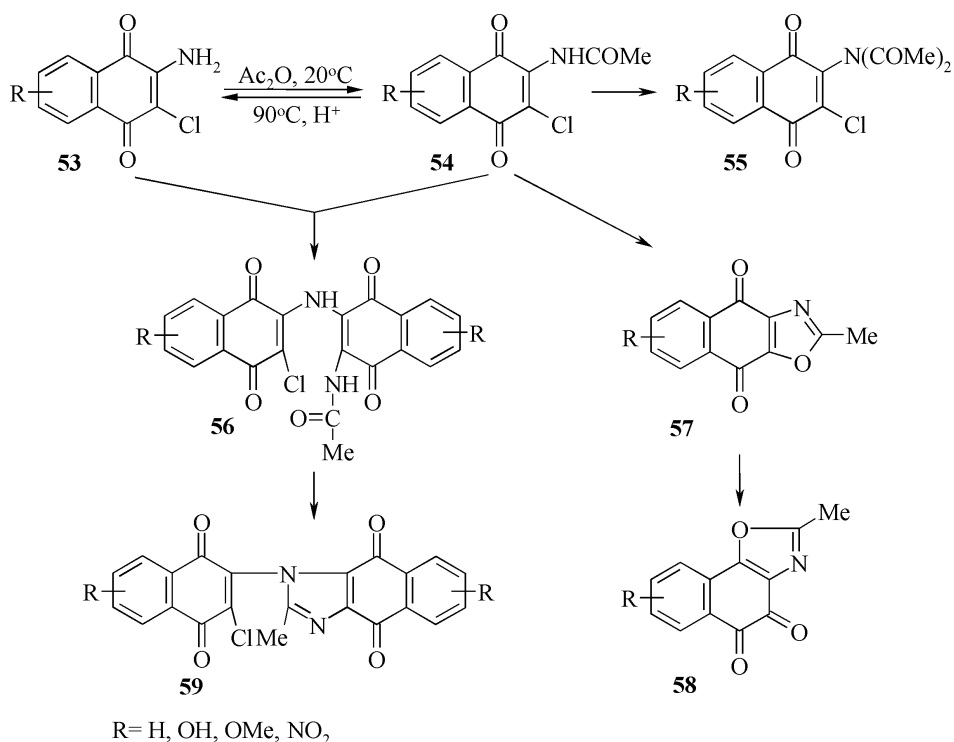


Схема 18

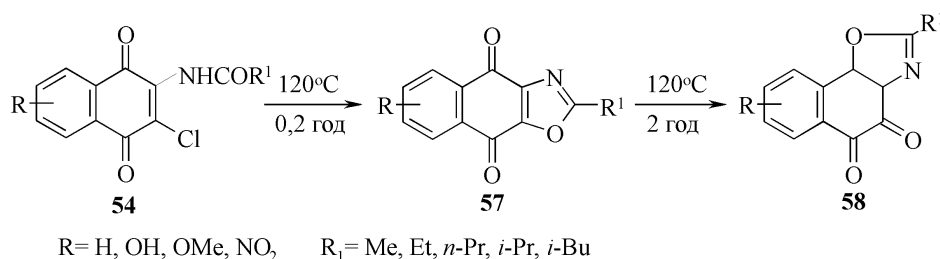


Схема 19

амінний залишок для зменшення основності аміногрупи внаслідок перерозподілу густини на атомах C² і C³ (схема 17). При цьому атом хлору в положенні 3 стає більш рухливим і легко вступає в реакції нуклеофільного заміщення.

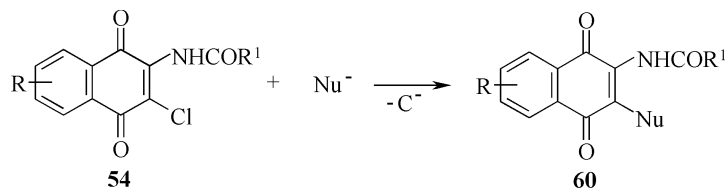
Ацетилювання 2-аміно-3-хлоро-1,4-нафтохінонів **52** приводить до 2-ацетиламінопохідних **54**, які в залежності від умов утворюють продукти **54-58** (схема 18).

Оптимальними умовами одержання *o*-оксазолінонів **58** є проведення процесу внутрішньомолекулярної гетероциклізації ацетиламінохінону **54**

при 110-120°C в Ac₂O у присутності каталітичної кількості H₂SO₄, а для *o*-оксазолінонів **57** — при 120°C у суміші *o*-ксилол- Ac₂O (1 : 10) впродовж 5-10 хв [62, 63] (схема 19).

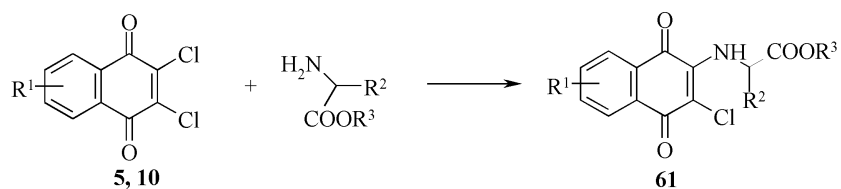
Атом хлору в ацильованих амінохлорнафтохінонах **54** легко заміщається при дії нуклеофільних реагентів, що дало змогу отримати низку нових функціональних похідних **60** [64-72] (схема 20).

Зазначимо, що дихлоронафтохінони **5**, **10** у реакціях з амінокислотами та їх естерами реагують виключно по аміногрупі реагенту, утворюючи похідні амінокислот **61** (схема 21).



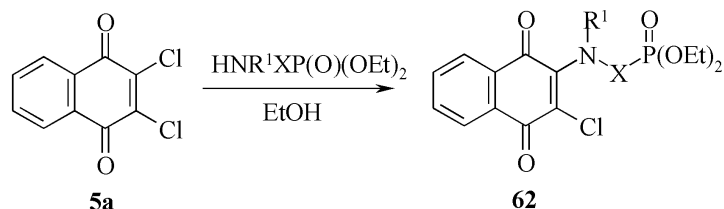
Nu⁻ = HNR², SR², SSO₂R², OR², CHR³R⁴;
 R = H, OH, OMe, OAc, NO₂, NH₂;
 R¹ = Me, Et, Pr, *i*-Pr, *i*-Bu;
 R² = Alk, Acyl, Ac, Ar, Het;
 R³ = Ac, CN; R⁴ = Ac, CN, COOEt

Схема 20



R¹= H, OH, NO₂;
 R²= Me, i-Pr, t-Bu, Bn, CH₂COOH, (CH₂)₂COOH, (CH₂)₂SMc;
 R³= H, Me, Et

Схема 21



R¹= H, Me; X= CH₂, C₂H₄, C₄H₈, CHPh, CHMe

Схема 22

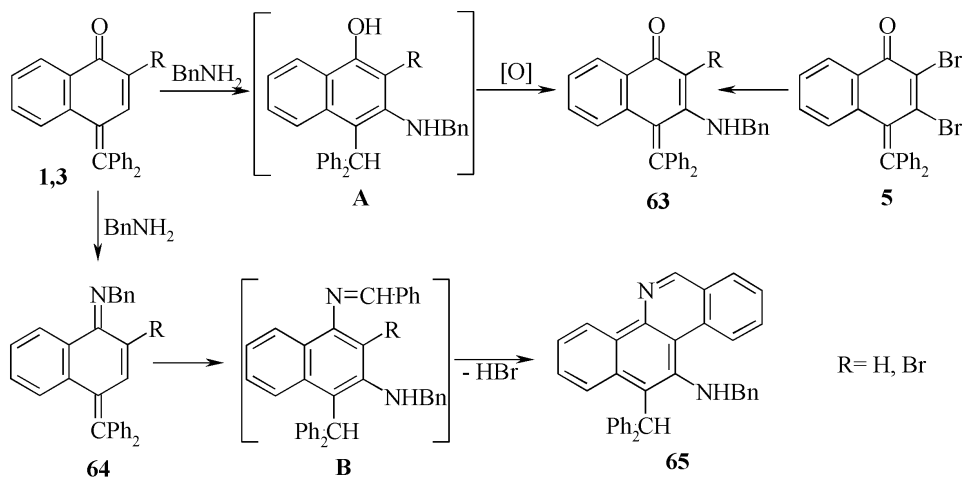


Схема 23

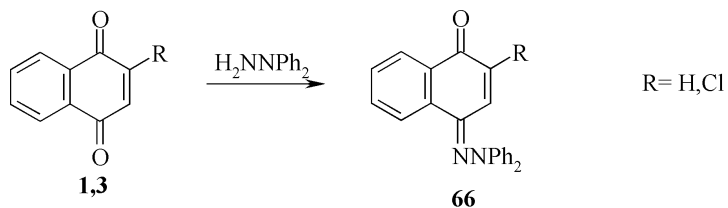


Схема 24

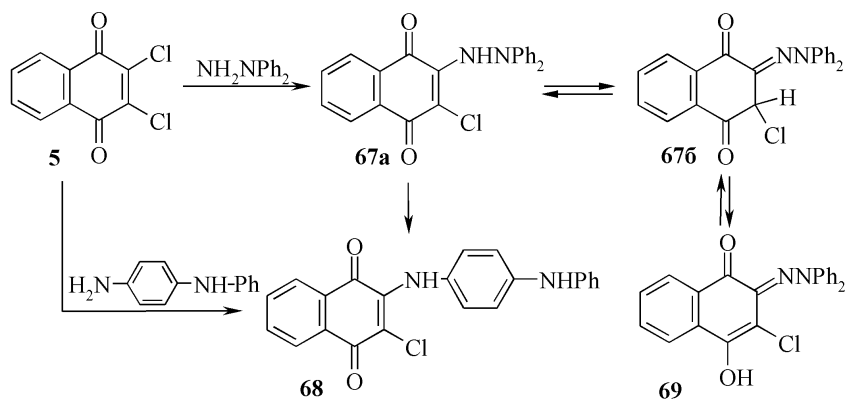


Схема 25

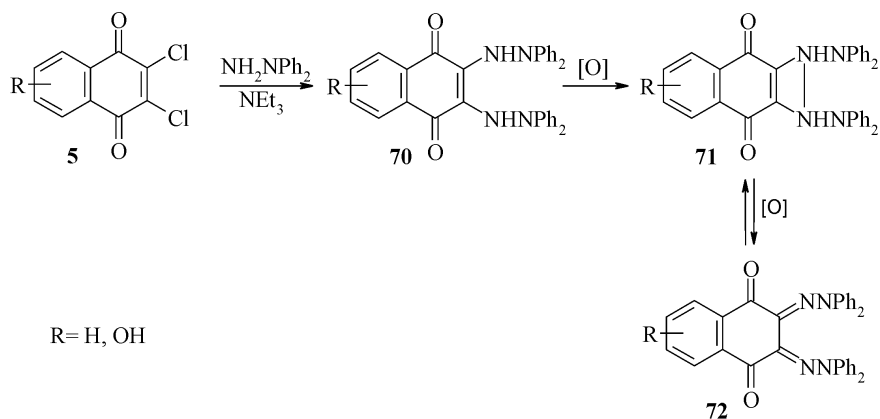


Схема 26

Аналогічно ведуть себе у такого роду реакціях і естри амінофосфонових кислот (схема 22).

У залежності від умов хінонметиди можуть реагувати з амінами як по карбонільній групі, так і по атому вуглецю подвійного хіноїдного кільця. Зокрема, нафталінони **1,3** при взаємодії з бензиламіном (78°C, EtOH, 2 год) утворюють продукти приєднання **63** або заміщення **64**, або гетероциклізації **65** (150°C, DMF, 5 год) (схема 23).

З більш “жорсткими” нуклеофілами типу гідразинів теж можливі два напрями процесу. Так, дифенілгідразин на відміну від ацилгідразинів реагує з нафтохіноном **1** або хлоронафтохіноном **3** по карбонільному центру з утворенням гідрозонів **66** (схема 24).

В той же час взаємодія дихлоронафтохінону **5** з дифенілгідрaziном приводить до продуктів семидинового **68** та прототронного **69** перегрупу-

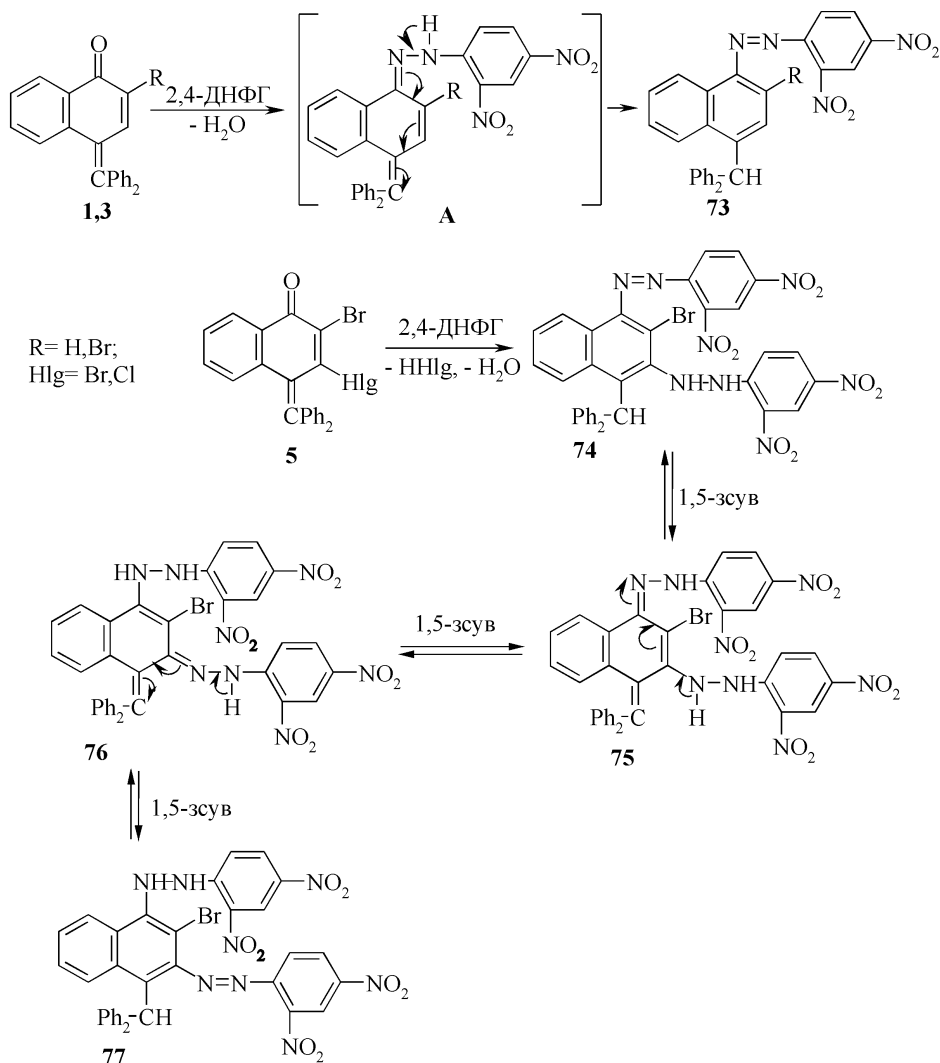


Схема 27

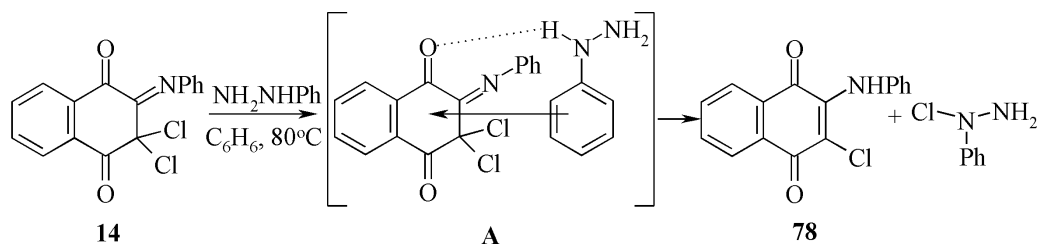


Схема 28

вань [73, 74] (схема 25). При цьому структура продукту **68** була доведена альтернативним шляхом — взаємодією хінону **5** з *n*-феніламіноаніліном.

Слід відзначити, що висока нуклеофільність 1,1-дифенілгідазину дозволяє отримати бісзаміщені нафтохінони **70-72** при проведенні реакції у водно-спиртовому середовищі [74] (схема 26).

Хінонметиди **1, 3** також реагують з 2,4-динітрофенілгідазином (2,4-ДНФГ) по атому вуглецю карбоксильної групи з утворенням інтермедіатів типу А, які шляхом [1, 7]-сигматропної термічної прототропії перетворюються на відповідні азопохідні **73**. Натомість дигалогенозаміщені **5** взаємодіють з 2,4-ДНФГ як по карбонільній групі, так і з заміщенням атома галогену в положенні 3 на гідазиновий залишок (схема 27).

Наявність у спектрі ЯМР ^1H в CDCl_3 продукту реакції сигналу при 1,9 м.ч. зумовлена резонансними зсувами протонів іміногруп у таутомерних формах **74-77**. Сигнал при 5,9 м.ч. відповідає про-

тону групи $\text{Ph}_2\text{CH}-$. У твердому стані однозначний вибір між структурами **74** і **75** зробити не вдається.

Завершуючи цей розділ, відзначимо незвичність взаємодії дихлоридів **14** з фенілгідазином, яка проходить через утворення донорно-акцепторного комплексу А з подальшим селективним хлоруванням дихлоридом **14** фенілгідазину та одночасним відновленням циклогексанового фрагменту вихідного дихлориду до продукту хіноїдної структури **78** (схема 28).

Взаємодія хіноїдних сполук з Р-, О- і S-нуклеофільними реагентами, спрямований синтез нових фізіологічно активних сполук та біологічна активність синтезованих хіноїдних речовин буде представлена в наступних II і III частинах цього огляду.

Висновки

В огляді проаналізовані та узагальнені методи галогенування хіноїдних сполук і розглянуті реакції хінонів та їх галогенопохідних з азотовмісними нуклеофільними реагентами.

Література

1. Мари Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В. Биохимия человека: В 2-х т. Т. 1 / Пер. с англ. — М.: Мир, 1993. — 384 с.
2. Grundmann C. Methoden der Organischen Chemie. Quinone (Houben-Weyl). II. Bd VII/3b. — Stuttgart: Georg Thime Verl., 1979. — S. 911.
3. Grunanger P. Methoden der Organischen Chemie. Quinone (Houben-Weyl). Bd V/3. — Stuttgart: Georg Thime Verl., 1979. — S. 561.
4. Patai S. The Chemistry of the Quinonoid Compounds. — London.: Wiley, 1974. — Part I, II. — P. 1274.
5. Thomson R.H. Naturally Occuring Quinones. — 2-nd ed. — London and New York: Academic press., 1971. — P. 734.
6. Thomson R.H. Naturally Occuring Quinones. — 3-d ed. — London and New York: Chapman and Hall., 1987. — P. 719.
7. Романова А.С., Патудин А.В., Баньковский А.И. // Хим.-фарм. журн. — 1977. — №7. — С. 53-65.
8. Щербановский Л.Р., Шубина Л.С. // Растительные ресурсы. — 1971. — Т. 4. — С. 606-631.
9. Moore R.E., Singh H., Chang C.W.J., Schever P.J. // Tetrahedron. — 1967. — Vol. 23. — P. 3271-3305.
10. Меденцев А.Г., Акименко В.К. // Прикладная биохим. и микробиол. — 1996. — Т. 32, №1. — С. 10-33.
11. Pearson R.G. // J. Chem. Ed. — 1968. — Vol. 45, №9. — P. 581-587.
12. Pearson R.G. // J. Chem. Ed. — 1968. — Vol. 45, №10. — P. 643-648.
13. Zinke T., Schmidt M. // Ber. — 1984. — Bd. 27. — S. 2753-2762.
14. Wheller A.S., Scott J.W. // J. Am. Chem. Soc. — 1919. — Vol. 41. — P. 831-841.
15. Thomson R.H. // J. Org. Chem. — 1948. — Vol. 13. — P. 377-383.
16. Thomson R.H. // J. Org. Chem. — 1948. — Vol. 16. — P. 371-376.
17. Новиков В.П., Колесников В.Т. // ЖОрХ. — 1983. — Т. 20, №19. — С. 229-230.
18. Новиков В.П., Колесников В.Т. // ЖОрХ. — 1983. — Т. 20, №9. — С. 1925-1929.
19. Романенко А.М., Нестеренко А.М., Новиков И.П., Колесников В.Т. // Теор. и эксперим. химия. — 1987. — №3. — С. 289-295.
20. Чумаченко Н.В., Колесников В.Т., Новиков В.П. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26, №2. — С. 374-377.
21. Чумаченко Н.В., Колесников В.Т., Новиков В.П. // ЖОрХ. — 1991. — Т. 27, №1. — С. 135-140.
22. Тарас Т.М., Новиков В.П., Мацьків А.Б., Копельців Ю.А. // Вісник Львівськ. політех. ін-ту. — 1992. — №260. — С. 37.
23. А.с. 1363745 (1986) СССР. 2,3-Дигидро-2,3-дигидро-4-(дифенилметил)-2-хлоро-1(4Н)-нафталинон (цис-форма), обладающий фунгицидной активностью / В.П.Новиков, В.Т.Колесников, Т.Н.Парфенова и др.
24. Губрий З.В., Клеп В.З., Литвин Б.Л., Новиков В.П. // ЖОрХ. — 1996. — Т. 32, №6. — С. 948.

25. Губрій З.В., Клеп В.З., Литвин Б.Л., Новиков В.П. // *ЖОрХ*. — 1996. — Т. 32, №9. — С. 1439.
26. Колесников В.Т., Вид Л.В., Кузьменко Л.О. // *Вестник Львовск. политехн. ин-та*. — 1982. — №163. — С. 86-88.
27. Колесников В.Т., Вид Л.В., Доленко Г.Н. и др. // *ЖОрХ*. — 1984. — Т. 20, №3. — С. 613-620.
28. Губрій З.В., Клеп В.З., Литвин Б.Л., Новиков В.П. // *ЖОрХ*. — 1996. — Т. 32, №6. — С. 948.
29. Романенко Е.А., Колесников В.Т., Литвин Б.Л. // *ЖОрХ*. — 1995. — Т. 21, №10. — С. 2229-2230.
30. Smith L.I., Kaiser E.W. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1940. — Vol. 62, №1. — P. 113-138.
31. Smith L.I., King J.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1943. — Vol. 65, №3. — P. 441-444.
32. Smith L.I., Boyack G.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1948. — Vol. 70, №8. — P. 2690-2695.
33. Wikholm R.J. // *J. Org. Chem.* — 1985. — Vol. 50, № 3. — P. 382-384.
34. Pratt E.F., Luckenbaugh R.W., Erickson R.L. // *J. Org. Chem.* — 1954. — Vol. 19. — P.176-182.
35. Pratt E.F., Boehme W.E. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1951. — Vol. 73, №1. — P. 444-448.
36. Suryanaryana B., Tilak B.D. // *Current Sci.* — 1953. — Vol. 22. — P. 171-173.
37. Acharya R.V., Suryanarayana B., Tilak B.D. // *J. Sci. Ind. Res.* — 1955. — Vol. 14B. — P. 394-397.
38. Islam A.M., Raphael R.A. // *Chem. Industry.* — 1955. — P. 1635-1636.
39. Suryanaryana B., Tilak B.D. // *Prog. Ind. Acad. Sci.* — 1954. — Vol. 39A. — P. 185-196.
40. Sooni R.P., Saxsena J.P. // *J. Ind. Chem. Soc.* — 1978. — Vol. 55, №3. — P. 262-263.
41. Sooni R.P., Saxsena J.P. // *J. Ind. Chem. Soc.* — 1978. — Vol. 55, №5. — P. 440-441.
42. Kasturi T.R., Arunashalam T., Subrachmanyam G. // *J. Chem. Soc.* - 1970. — №9. — P. 1257-1259.
43. Liebermann C. // *Chem. Ber.* — 1900. — Bd. 33. — S. 566-579.
44. Wanzlick H.W., Janke V. // *Chem. Ber.* — 1968. — Bd. 101. — S. 3744-3752.
45. Weber-Schilling C.A., Wanzlick H.W. // *Chem. Ber.* — 1971. — Bd. 104. — S. 1518-1523.
46. Bartos J. // *Ann. Pharmac. Franc.* — 1970. — Bd. 27, №11. — P. 691-692.
47. Takiva A., Soga O., Maruyama K. // *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 11.* - 1985. — №3. — P. 409-411.
48. Magnusson R. // *Acta Chem. Scand.* — 1985. — Vol. 12, №4. — P. 791-792.
49. Magnusson R. // *Acta Chem. Scand.* — 1964. — Vol. 18, №2. — P. 421-432.
50. Гринев А.К., Сорокина И.К. // *ЖОрХ*. — 1982. — Т. 18, №11. — С. 2363-2367.
51. Akatzuka M.J. // *J. Pharm. Soc. Japan (Yakugaku Zasshi)*. — 1970. — Bd. 90, №2. — P. 160-168.
52. Hirsch H. // *Chem. Ber.* — 1900. — Bd. 33. — S. 2412-2418.
53. Liebermann C. // *Chem. Ber.* — 1899. — Bd. 32. — S. 260-267.
54. Gates M., Webb W.G. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1958. — Vol. 80, №5. — P. 1186-1194.
55. Martin-Smith M., Gates M. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1965. — Vol. 78, №20. — P. 5351-5357.
56. Новіков В.П. Синтез, будова і реакційна здатність хіноїдних та семіхіноїдних сполук: Дис. ... докт. хім. наук. — Львів, 1995. — 658 с.
57. Yano H., Yamasaki M., Shimotura Y. et al. // *Chem. Pharm. Bull.* — 1980. — №4. — P. 1207-1213.
58. Новиков В.П., Губицкая И.И., Болибрух Л.Д. // *Доп. НАН України*. — 1995. — Т. 5. — С. 98-99.
59. Новиков В.П., Губицкая И.И., Болибрух Л.Д. // *ЖОрХ*. — 1993. — Т. 29, №2. — С. 414-416.
60. Новиков В.П., Котович В.П., Колесников В.Т., Маковецкий В.П. // *ЖОрХ*. — 1991. — Т. 27, №1. — С. 135-140.
61. Новиков В.П., Колесников В.Т., Болибрух Л.Д. и др. // *Доп. НАН України*. — 1995. — Сер. Б., вип. 26. — С. 52.
62. Кукпону М.М., Вязло Р.Й., Новіков В.П. // *Вісник Львівськ. политех. ін-ту*. — 1994. — №280. — С. 65-66.
63. Новіков В.П., Кукпону М.М., Вязло Р.Й., Колесніков В.Т. Тез. доп. на XVI респ. конф. з орг. хім. — Тернопіль, 1992. — 168 с.
64. Колесников В.Т., Белицкая Л.Д., Литвин Б.Л. // *ЖОрХ*. — 1982. — Т. 18, №4. — С. 901.
65. Белицкая Л.Д., Колесников В.Т. // *ЖОрХ*. — 1984. — Т. 20, №9. — С. 1920-1925.
66. Слесарчук Л.П., Колесников В.Т., Болдырев Б.Г. // *ЖОрХ*. — 1973. — №9. — С. 2155-2157.
67. Слесарчук Л.П., Колесников В.Т. // *Вестник Львовск. политехн. ин-та*. — 1979. — №131. — С. 66-69.
68. Картофликая А.П., Степанюк Г.И., Юшкова В.В., Маринцова Н.Г. // *Хим-фарм. журн.* — 1997. — Т. 31, №6. — С. 17-18.
69. Колесников В.Т., Маринцова Н.Г., Картофликая А.П. // *Вісник Держ. ун-ту "Львівська політехніка"*. — 1995. — №285. — С. 52-54.
70. Картофликая А.П., Костюкова С.Е., Маринцова Н.Г. // *ЖОрХ*. — 1997. — Т. 33, №1. — С. 130-131.
71. Картофликая А.П., Колесников В.Т., Кульчицкая Л.Р., Маринцова Н.Г. // *ЖОрХ*. — 1995. — Т. 31, №3. — С. 394-396.
72. Литвин Б.Л., Колесников В.Т. // *Вестник Львовск. политехн. ин-та*. — 1985. — №191. — С. 34-36.
73. Колесников В.Т., Литвин Б.Л., Белицкая Л.Д. // *Вестник Львовск. политехн. ин-та*. — 1984. — №181. — С. 68-70.
74. Литвин Б.Л., Колесников В.Т., Копельцев Ю.А., Яриш М.Е. // *ЖОрХ*. — 1986. — Т. 22, №1. — С. 140-146.

Надійшла до редакції 11.05.2010 р.