

Нафталальдегиды

А.Ф.Пожарский

Ростовский государственный университет, Химический факультет
344090 Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, факс (863) 224–5905

Обобщены данные о способах получения нафталальдегидов, их физико-химических и структурных характеристиках, а также реакционной способности. Особое внимание уделено методам формилирования нафталинов и *пери*-взаимодействиям с участием альдегидной группы в α -положении.

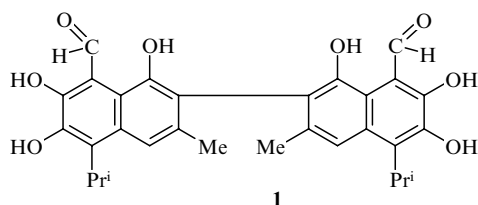
Библиография — 201 ссылка.

Оглавление

I. Введение	498
II. Синтез нафталальдегидов	498
III. Структура и физико-химические свойства нафталальдегидов	510
IV. Реакции	518

I. Введение

Нафталальдегиды^{1–3} играют весьма важную роль в химии нафталина, так же как и прочие альдегиды в химии органических соединений других классов. Это обусловлено прежде всего многообразием реакций с их участием. Высокая реакционная способность формильной группы широко используется для синтеза сложных природных соединений, содержащих нафталиновый фрагмент. Кроме того, нафталальдегиды, и в первую очередь α -нафталальдегиды, имеют специфические особенности, привлекающие постоянное внимание как химиков-синтетиков, так и теоретиков. К этим особенностям, в частности, относятся различные проявления *пери*-взаимодействий,^{4–6} а также возможность проведения реакций *пери*-циклизации.⁷ Интерес к нафталальдегидам сильно возрос и в связи с выделением из семян хлопка госсипола (I) — 2,2'-бинафтильного полифенольного диальдегида, который оказался первым эффективным противозачаточным средством для мужчин.⁸



Госсипол обладает также противоопухолевой и противовирусной активностью и, несмотря на значительную токсичность,

А.Ф.Пожарский. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии РГУ. Телефон: (863) 222–3958, e-mail: APozharskii@chimfak.rsu.ru

Область научных интересов: химия гетероциклических соединений, теоретическая органическая химия, химия «протонных губок» и *пери*-дизамещенных нафталинов.

Дата поступления 25 октября 2002 г.

выпускается в некоторых странах в качестве зарегистрированного лекарственного препарата. Установлено, что токсичность госсипола связана с наличием в его молекуле альдегидных групп, однако все попытки заменить их другими функциональными группами до сих пор приводили лишь к исчезновению биологической активности (сведения об истории открытия госсипола, его химических и фармакологических свойствах представлены в обзоре⁸).

Литературные данные по химии нафталальдегидов чрезвычайно обширны и рассеяны по разным источникам; до настоящего времени они не были обобщены, если не считать сильно устаревших сведений, содержащихся в книгах^{9, 10}. Это обстоятельство, создающее большие неудобства для исследователей, и послужило стимулом к написанию настоящего обзора. Поскольку в рамках этого обзора невозможно процитировать все работы, имеющие отношение к нафталальдегидам, в нем сделан акцент на основных тенденциях, связанных с синтезом, реакциями и физико-химическими характеристиками указанных соединений. В первую очередь уделено внимание получению нафталальдегидов прямым формилированием нафталинов или нафталиновых карбанионов (металлоорганических соединений), *пери*-взаимодействиям и реакциям *пери*-циклизации с участием α -формильной группы, а также особенностям молекулярной структуры этих соединений и ее влиянию на их физико-химические свойства и реакционную способность. Другие аспекты химии нафталальдегидов затрагиваются по мере необходимости.

II. Синтез нафталальдегидов

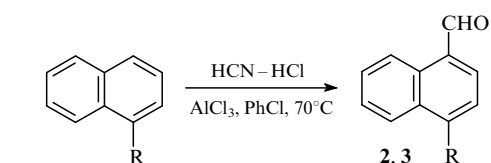
Для получения нафталальдегидов можно использовать практически все методы, обычно применяемые для синтеза ароматических альдегидов.^{1–3, 11} Помимо реакции прямого формилирования, к ним относятся окисление метил-, гидроксиметил- и галогенметилзамещенных нафталинов; восстановление нитрилов и хлорангидридов нафталинкарбоновых кислот и др. Данные об этих методах, опубликованные до середины 1950-х годов, обобщены в монографии⁹. С тех пор почти каждый из упомянутых способов синтеза был усовершенствован, в основном за счет использования новых реаген-

тов. Как правило, это позволяло смягчить условия реакций и повысить их селективность. Наиболее характерные примеры обсуждаются ниже.

1. Формилирование нафталинов

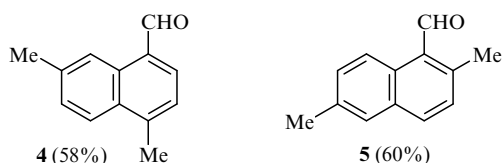
а. Нафталин и алкилнафталины

Формилирование по Гаттерману (действием смеси HCN и HCl в присутствии AlCl_3 , CuCl_2 или других кислот Льюиса) нафталина¹² и α -метилнафталина¹³ приводит к образованию α -нафталальдегида (**2**) и его 4-метилпроизводного **3**. Модифицирование этой реакции заключается в замене HCN менее токсичным $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (метод Адамса¹⁴) или симм-триазином.¹⁵ Так, при проведении синтеза с использованием симм-триазина выход альдегида **2** составляет 57%.

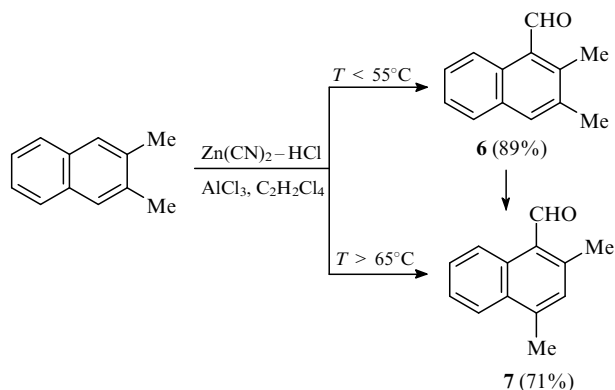


Соединение	R	Выход, %
2	H	60
3	Me	51

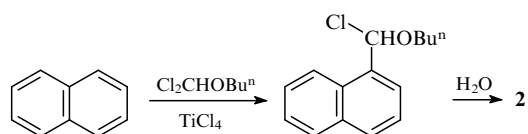
В условиях реакции Гаттермана 1,6- и 2,6-диметилнафталины дают альдегиды **4** и **5** соответственно.¹²



При формилировании 2,3-диметилнафталина необходимо тщательно контролировать температуру реакции: «нормальный» продукт **6** образуется с хорошим выходом лишь при температуре ниже 55°C, а выше 65°C он превращается в 2,4-диметил-1-нафталальдегид (**7**).^{16, 17}

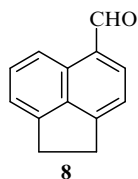


Нафталин легко формилируется под действием дихлорметилбутилового эфира в присутствии TiCl_4 (метод Рихе).¹⁸ Вероятно, это один из самых простых способов получения α -нафталальдегида **2** (выход 79%).



С более мягким формилирующим реагентом Вильсмайера^{19, 20} (смесь POCl_3 с *N,N*-диметилформамидом или

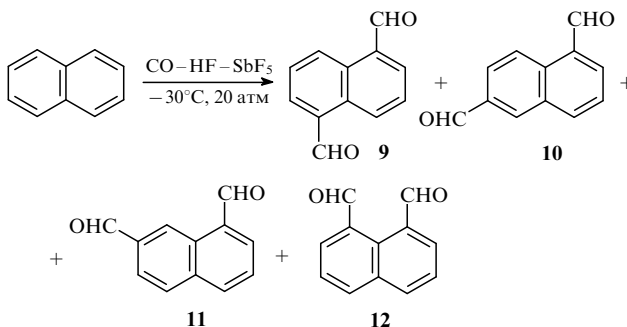
другим производным формамида, например *N*-метилформанилидом) нафталин не взаимодействует, однако из аценафтена в этих условиях образуется аценафтен-5-карбальдегид (**8**) (выход 81%).^{21, 22}



Недавно был предложен удобный метод получения альдегида **8** микроволновым облучением смеси аценафтена и комплекса Вильсмайера на носителе ($\text{DMF}-\text{POCl}_3-\text{SiO}_2$, 300 Вт, 2 мин, выход 89%).²³ Нафталин, как и аценафтен, формилируется модифицированным комплексом Вильсмайера, в котором оксохлорид фосфора заменен ангидридом трифторметансульфокислоты.²⁰ Реакция протекает в весьма жестких условиях (130°C, 48 ч), выходы альдегидов **2** и **8** составляют 50 и 90% соответственно.

В обычных условиях реакции Гаттермана–Коха ($\text{CO}-\text{HCl}$, AlCl_3) нафталин не формилируется,²⁴ однако альдегид **2** удалось получить с использованием системы $\text{CO}-\text{HF}-\text{BF}_3$ при повышенном давлении.²⁵ Показано, что истинным формилирующим агентом в данном случае, по-видимому, является формилфторид.²⁶ Последний в присутствии BF_3 (CS_2 , 0–10°C, 3–5 ч) реагирует с нафталином, образуя смесь α - и β -нафталальдегидов с выходами 20 и 67% соответственно. Если учесть традиционно более высокую реакционную способность α -положений в нафталине по сравнению с β -положениями, то преимущественное образование β -нафталальдегида в столь мягких условиях представляется удивительным, однако авторы работы²⁶, как и авторы обзора²⁷, не комментируют этот факт.

При замене BF_3 в модифицированной реакции Гаттермана–Коха еще более сильным льюисовским катализатором SbF_5 может протекать диформилирование нафталина.²⁸ В этом случае продукты представляют собой смесь 1,5- (**9**), 1,6- (**10**), 1,7- (**11**) и 1,8-диформилнафталинов (**12**). При общем выходе 80% соотношение диальдегидов **9**:**10**:**11**:**12** составляет 51:6:27:16. Отметим, что положение заместителей в продуктах реакций формилирования и нитрования нафталина существенно различается. Как известно, в результате нитрования образуются 1,8- и 1,5-динитронафталины в соотношении ~7:3.⁹ Среди продуктов диформилирования, напротив, преобладает 1,5-диальдегид, второй по выходу — 1,7-изомер. По-видимому, на первой стадии этой реакции в заметном количестве образуется β -нафталальдегид, дальнейшее формилирование которого по свободным α -положениям незамещенного цикла приводит к диальдегидам **10** и **11**.



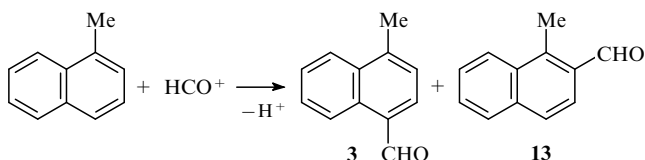
Исследуя формилирование α -метилнафталина по Гаттерману–Коху ($\text{CO}-\text{HF}-\text{SbF}_5$) и Фриделю–Крафтсу ($\text{HCOF}-\text{HF}-\text{SbF}_5$), Танака и соавт.^{29, 30} обратили внимание на изменение скорости и региоселективности реакции Гаттермана–

Таблица 1. Результаты формилирования α -метилнафталина по Гаттерману–Коху (ГК) и Фриделю–Крафтсу (ФК).³⁰

Мольное отношение SbF_5 : α -метил- нафталин	Реагент	Темпера- тура, °С	Вре- мя, ч	Соотно- шение продук- тов 3 : 13	Тип реакции
1 : 1	CO	0	2	100 : 0	ГК
1.25 : 1.00	CO	0	0.15	68 : 32	То же
1.25 : 1.00	CO	–40	2	64 : 36	»
1 : 1	HCOF	0	1	93 : 7	ФК
1.25 : 1.00	HCOF	0	1	94 : 6	То же
1.25 : 1.00	HCOF	–40	1	94 : 6	»
2 : 1	HCOF	–40	1	94 : 6	»

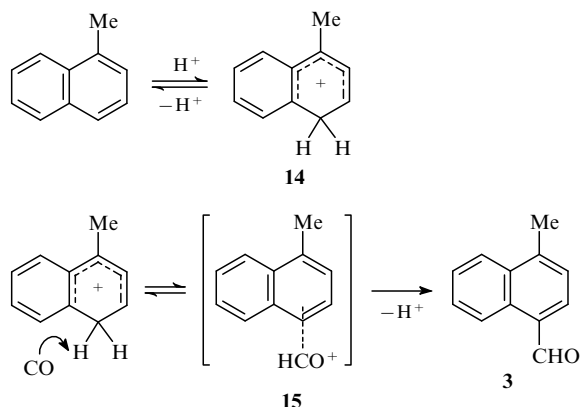
Примечание. Условия проведения реакций: 10 ммоль 1-метилнафталина, 500 ммоль HF; давление CO — 20 атм (реакция ГК); 80 ммоль HCOF (реакция ФК).

Коха в зависимости от мольного отношения SbF_5 : α -метилнафталин (табл. 1). Авторы объяснили это наложением двух механизмов электрофильного замещения — обычного (конвенционального) и внутрикомплексного (неконвенционального). При протекании формилирования по обычному механизму электрофильная частица (HCO^+), возникающая в результате взаимодействия реагента — протоэлектрофила (CO или HCOF) — с протонной (HF) или льюисовской (SbF_5) кислотой, атакует ароматический субстрат по *орто*- или *пара*-положениям относительно метильной группы, образуя соответствующие σ -комплексы, которые дают альдегиды **3** и **13**.



Поскольку в нафталиновом ряду σ -комплексы, отвечающие α -замещению, устойчивее σ -комплексов для β -замещения, выход *пара*-изомера **3** обычно выше, чем *орто*-изомера **13**.

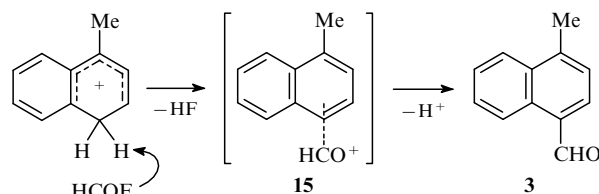
При протекании формилирования по альтернативному механизму вначале происходит протонирование субстрата с образованием исключительно метилнафтиенивого катиона **14**. Последний отдает протон протоэлектрофилу (CO), превращая его в действующий электрофил. Если в возникающем при этом *пара*-ориентированном π -комплексе **15** электрофил и субстрат не успевают «разойтись», то их взаимодействие приводит к образованию *пара*- σ -комплекса и в итоге (после отщепления протона) — *пара*-альдегида **3**.



Если в комплексе **15** происходит разделение субстрата и электрофила, механизм реакции сводится к обычной электрофильной атаке.

Наибольшая региоселективность реакции Гаттермана–Коха наблюдается при мольном отношении SbF_5 : α -метилнафталин = 1 : 1. Поскольку система HF– SbF_5 представляет собой суперкислоту, при таком соотношении реагентов весь субстрат протонируется, превращаясь в метилнафтиенивый катион **14**. В результате реакция идет по внутрикомплексному механизму, и ее единственным продуктом оказывается *пара*-изомер **3**. При увеличении количества SbF_5 и, следовательно, количества суперкислоты протонированию начинают подвергаться и молекулы монооксида углерода, которые превращаются в катионы HCO^+ . Взаимодействие последних с катионом **14** маловероятно, поэтому возрастает вклад обычного механизма формилирования и, как следствие, увеличивается выход *орто*-изомера **13**.

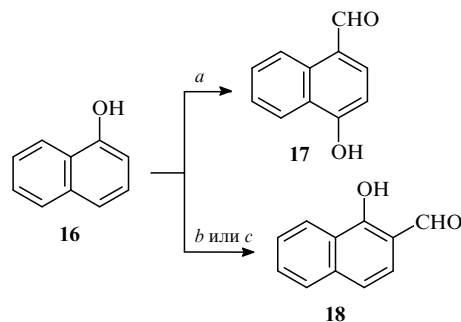
В силу того что основность формилфторида меньше основности монооксида углерода, зависимость реакции Фриделя–Крафтса от количества SbF_5 в этом случае прослеживается не так четко, и постоянно *пара/орто*-региоселективности, скорее всего, свидетельствует о том, что реализуется преимущественно внутрикомплексный механизм.



Для формилирования нафталина и его 1- и 2-метилпроизводных использовали также триформамид $\text{N}(\text{CHO})_3$ в присутствии AlCl_3 , однако выходы образующихся альдегидов **2**, **3** и 2-метил-1-нафталальдегида оказались невысокими (18–30%).³¹

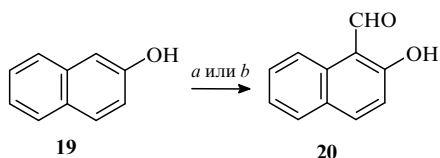
6. Нафтолы, алкокси- и алкилтионафталины

В зависимости от природы формилирующего агента α -нафтол (**16**) формилируется в *орто*- или *пара*-положение относительно гидроксигруппы. Так, при действии на соединение **16** системы $\text{HCN} - \text{AlCl}_3$ (реакция Гаттермана) с высоким выходом образуется 4-гидрокси-1-нафталальдегид (**17**),^{14, 32, 33} в то время как в условиях реакции Реймера–Тимана (70–80°C, $\text{CHCl}_3 - \text{NaOH}$) с выходом ~40% получается его *орто*-изомер **18**.³⁴ По-видимому, одним из лучших методов синтеза последнего является реакция α -нафтола с ортомуравьиным эфиром в присутствии AlCl_3 , обеспечивающая почти количественный выход альдегида **18**.³⁵ При действии на α -нафтол α, α -дихлордиметилового эфира в присутствии TiCl_4 (метод Рихе) образуется смесь альдегидов **17** и **18** с выходами 68 и 10% соответственно.³⁵



a — $\text{HCN} - \text{AlCl}_3$ (> 90%); *b* — $\text{CHCl}_3 - \text{NaOH}$ (38–48%);
c — $\text{HC}(\text{OEt})_3 - \text{AlCl}_3$ (97%).

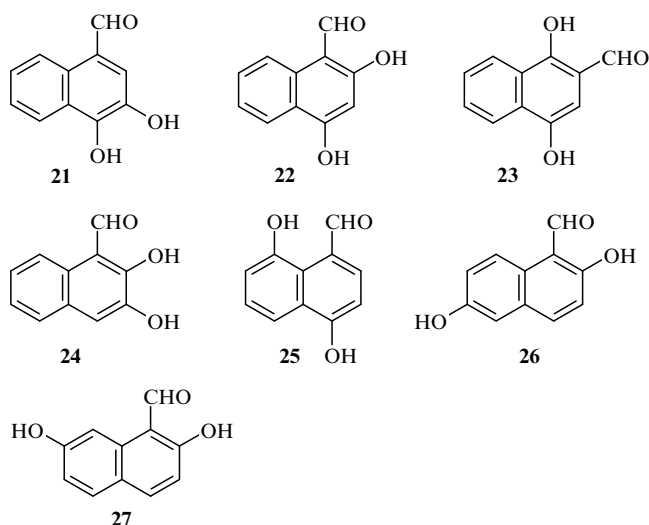
Из β -нафтола (**19**), независимо от метода формилирования, образуется 2-гидрокси-1-нафталдегид (**20**). Реакция Гаттермана с использованием системы $\text{HCN}-\text{ZnCl}_2$ (см.³³) или $\text{Zn}(\text{CN})_2-\text{HCl}$ (см.¹⁴) приводит к альдегиду **20** с почти количественным выходом. Однако, даже несмотря на более низкие выходы, этот гидроксиальдегид значительно удобнее получать с помощью реакций Даффа³⁶ (действием уротропина и уксусной кислоты), Рихе,³⁵ Вильсмайера³⁷ и особенно Реймера–Тимана.³⁸



$a - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4-\text{AcOH}$ (76%); $b - \text{CHCl}_3-\text{NaOH}$ (40%).

Недавно предложен метод *орто*-формилирования фенолов системой $(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{MgCl}_2-\text{Et}_3\text{N}$ в ацетонитриле.³⁹ При этом из β -нафтола образуются альдегид **20** (72%) и 1-метоксиметил-2-нафтол (9%).

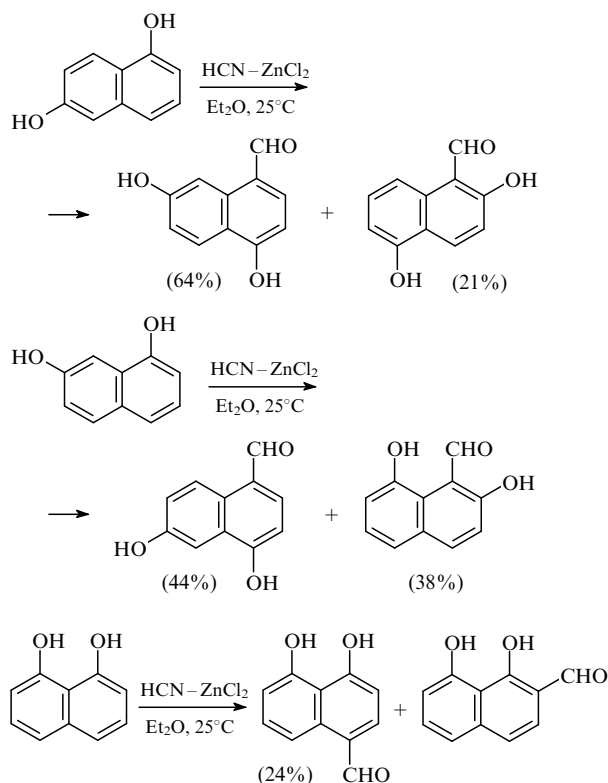
В результате формилирования 1,2-дигидрокси-, 1,3-дигидрокси-, 1,4-дигидрокси-, 2,3-дигидрокси-, 1,5-дигидрокси-, 2,6-дигидрокси- и 2,7-дигидрокси-нафтинов в условиях реакции Гаттермана ($\text{HCN}-\text{ZnCl}_2$, эфир, 20°C) получены альдегиды **21–27** соответственно как единственные продукты.^{40,41} Альдегид **25** может быть синтезирован также формилированием 1,5-дигидрокси-нафтилина по Рихе, однако реакция сопровождается образованием трудноотделимых примесей.⁴²



Соединение	Выход, %	Ссылки
21	21	40
22	42	40
23	13	40
24	62	40
25	Не указан	40, 41
26	То же	40, 41
27	70	40
27	100	41

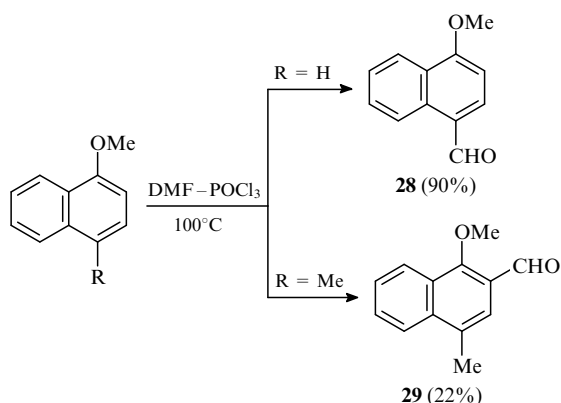
В отличие от указанных выше дигидроксипроизводных нафтилина, формилирование 1,6-, 1,7- и 1,8-дигидрокси-на-

фтинов в условиях реакции Гаттермана в каждом случае приводит к образованию двух изомерных альдегидов.⁴⁰

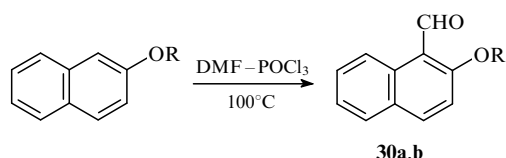


3-Гидрокси-2-нафтойная кислота формилируется по Вильсмайеру в положение 4.¹⁹

Формилирование алкокси-нафтинов протекает почти так же, как и в случае нафтолов, хотя имеются и исключения. Так, 1-метоксинафтин в условиях реакции Гаттермана⁴³ или Вильсмайера⁴⁴ дает 4-метокси-1-нафталдегид (**28**) с близким к количественному выходом (при использовании триформамида в качестве формилирующего агента выход альдегида **28** составляет лишь 42%).³¹ Если положение 4 занято метильной группой, альдегидная группа вступает в α -положение к более электронодонорному метоксизаместителю с образованием соединения **29**.

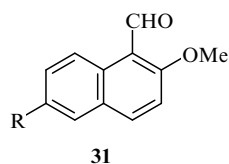


2-Алкокси-нафтины гладко формилируются по положению 1, образуя с хорошими выходами альдегиды **30a,b**.^{45–47}

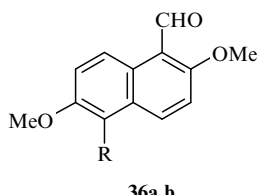
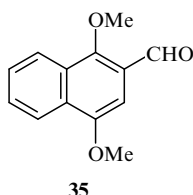
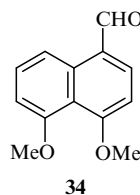
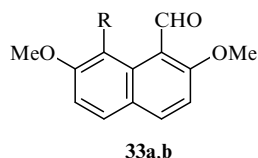
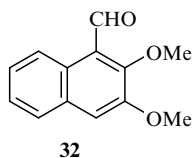


Соединение 30	R	Выход, %	Ссылки
a	Me	90	45, 46
b	Et	74–84	46, 47

2-Метокси-6-алкилнафталины в этих же условиях дают альдегиды **31**.^{48–50}

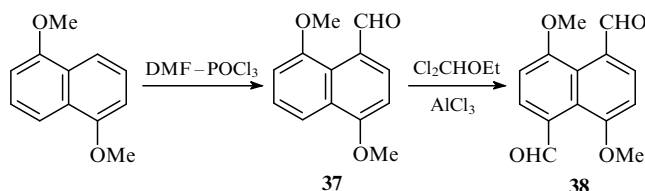


В работах^{44, 51–55} изучено формилирование диметоксинфталинов по Вильсмайеру и получены альдегиды **32–36**.

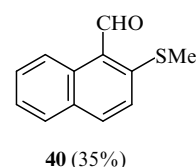
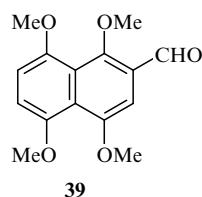


Соединение	R	Выход, %	Ссылки
32	—	23	51
33a	H	82	44
33b	Me	82	44
34	—	23	52
34	—	88	53
35	—	42	54
35	—	88	55
36a	H	80	44
36b	Me	40	54

1,5-Диметоксинфталин в условиях реакции Вильсмайера образует 4,8-диметокси-1-нафталальдегид (**37**) с небольшой примесью диальдегида **38**.⁵⁶ Последний, как было показано авторами работы⁴², может быть также синтезирован формилированием моноальдегида **37** по Рихе (выход 93%).

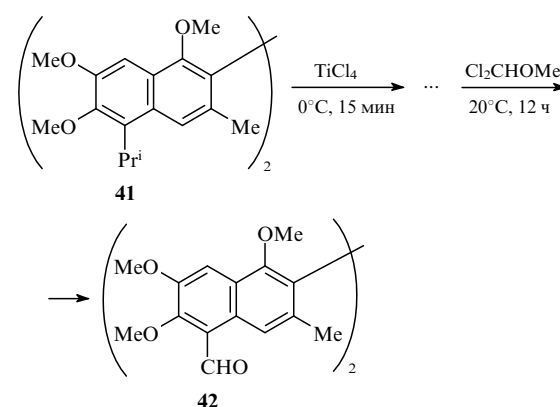


Формилированием 1,4,5,8-тетраметоксинфталина по Вильсмайеру с количественным выходом получен альдегид **39**, который был использован в качестве исходного соединения для синтеза ряда природных веществ.^{57–59} Формилирование 2-метилтионафталина приводит к образованию альдегида **40** — одного из немногих известных серосодержащих нафталальдегидов.⁶⁰

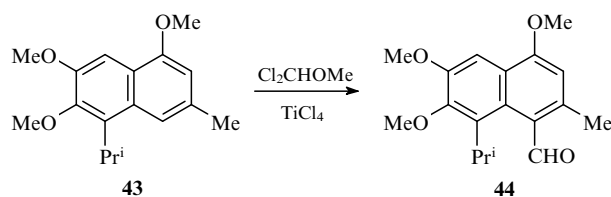


40 (35%)

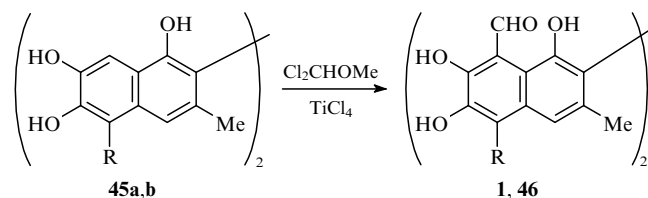
Редкий случай *inco*-формилирования с замещением изопропильной группы зафиксирован при попытке ввести 2,2'-бинафтильное производное **41** в реакцию Рихе в присутствии TiCl_4 ; выход диальдегида **42** составляет 79%.⁶¹



Интересно, что из мономерного субстрата **43** в аналогичных условиях с количественным выходом получен продукт «нормального» формилирования **44**.⁶²



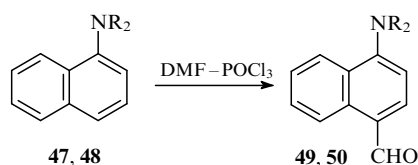
Реакции формилирования соединений **45a** (апогоссипол) и **45b**, приводящие к госсиполу **1**^{61, 63} и его этильному аналогу **46**,⁶¹ протекают по другому направлению, чем рассмотренные выше реакции с участием полиметоксипроизводных **41** и **43**. По-видимому, гидроксильные группы, способные образовывать водородные связи с электрофилом, эффективно стабилизируют переходное состояние, которое соответствует альдегидам **1** и **46**.



R = Pr^i (**45a**, **1**), Et (**45b**, **46**).

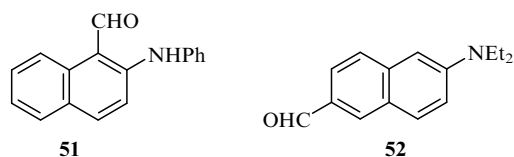
в. Аминонафталины и аминафтолы

Аминонафталины проявляют в реакциях формилирования существенно большую активность, чем нафтолы и алкоксинафталины, однако ориентационные эффекты в обоих рядах соединений практически одинаковы. Так, из 1-диметиламино- (**47**)^{64, 65} и 1-диэтиламинонафталинов (**48**)⁶⁶ в условиях реакции Вильсмайера образуются соответствующие 4-диалкиламино-1-нафталальдегиды **49**, **50**.

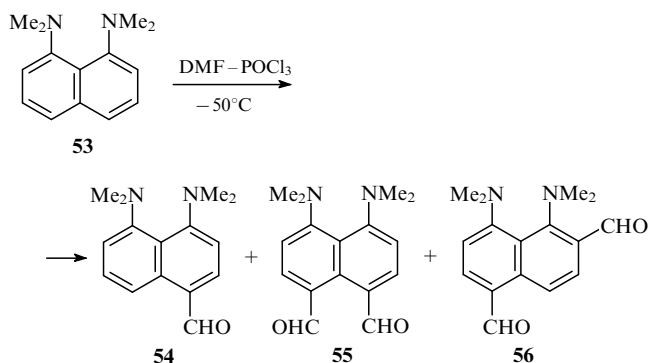


R = Me (47, 49), Et (48, 50).

2-Анилинафталин формилируется в положение 1, давая альдегид **51** (выход 48%),⁶⁷ а 2-диэтиламинафталин — в *амфи*-положение к группе NEt₂, образуя альдегид **52**.⁶⁶

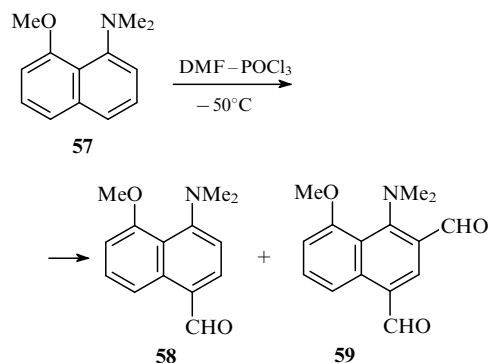


Высокой активностью по отношению к формилирующим агентам обладает 1,8-бис(диметиламино)нафталин (**53**), известный под названием «протонная губка». Этот диамин взаимодействует с реагентом Вильсмайера (DMF-POCl₃) уже при -50°C.⁶⁸ Результаты реакции сильно зависят от мольного отношения диамин **53**: реагент Вильсмайера. По-видимому, выделяющийся при формилировании протон связывается высокоосновным (pK_a 12.1) соединением **53** с образованием катиона, не вступающего в реакцию формилирования. Поэтому для получения моноальдегида **54** на 1 экв. смеси DMF-POCl₃ следует брать 2 экв. диамина **53**. Более 50% исходного соединения в результате регенерируется, выход альдегида **54** в расчете на вступивший в реакцию бис(диметиламино)нафталин **53** составляет 70%. При мольном отношении диамин **53**: реагент Вильсмайера, равном 1:1, выход моноальдегида **54** уменьшается до 16.5%; основным продуктом реакции (50%) становится *перу*-диальдегид **55**, а в качестве примеси образуется несимметричный диальдегид **56** (все выходы даны в расчете на прореагировавшее соединение **53**). Осуществлено также формилирование диамина **53** хлоралем в пиридине, но выход альдегида **54** не превышает 7%.⁶⁸ В отличие от соединения **53**, его тетраэтильный аналог формилируется с трудом: 4,5-бис(диэтиламино)-1-нафталальдегид выделен с выходом всего 13%.⁶⁹ Вероятно, из-за сильных стерических затруднений в молекуле 4,5-бис(диэтиламино)-1-нафталальдегида электронодонорный эффект двух *перу*-NEt₂-групп по отношению к нафталиновой системе намного слабее, чем в «протонной губке».

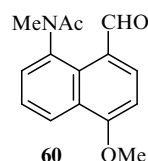


1-Метокси-8-диметиламинафталин **57** обладает такой же высокой активностью, как диамин **53**.⁷⁰ Он легко взаимодействует с реагентом Вильсмайера при -50°C, образуя с

выходом 85% моноальдегид **58** с незначительной (2.5%) примесью диальдегида **59** (выходы даны в расчете на вступивший в реакцию амин **57**, около половины которого связывается в инертный катион и регенерируется). Образование соединения **59** — первый пример введения двух альдегидных групп в одно и то же кольцо нафталиновой системы. Интересно, что при проведении реакции при -10°C выход диальдегида существенно возрастает и соотношение продуктов **58**:**59** составляет 3:1.

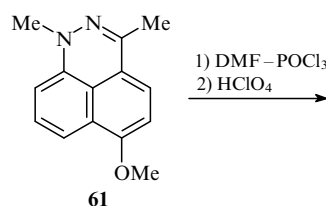


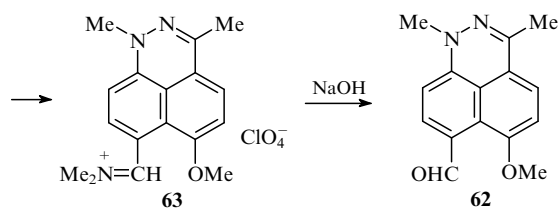
В отличие от соединения **57**, в 1-метокси-5-(*N*-метилацетида)нафталине более сильным активирующим действием обладает метоксигруппа. Единственным продуктом его формилирования (методом Рихе) является альдегид **60** (выход 60%).⁷¹



г. Гетероциклические системы на основе нафталина

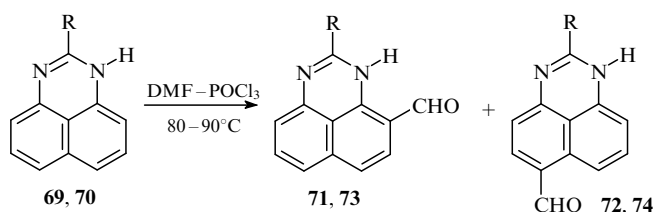
Имеется ряд сообщений о формилировании *перу*-конденсированных гетероциклических систем на основе нафталина. Такие системы интересны, поскольку гетероцикл играет в них роль своеобразного заместителя, существенно влияющего как на степень активации нафталиновой системы к электрофильному замещению, так и на ориентационные эффекты. Показано,⁷² что 1,3-диметил-6-метокси-1*H*-1,2-диазафенален (**61**) уже при 0°C быстро взаимодействует с реагентом Вильсмайера; единственным продуктом реакции является 7-карбальдегид **62** (выход 87%). В этом эксперименте удалось также выделить в виде перхлората промежуточно образующуюся иммониевую соль **63**. Легкость реакции формилирования обусловлена π-избыточностью гетероцикла в диазафеналене **61**, формально содержащем 7 π-электронов. Выталкивание «лишнего», сверххьюкелевского электрона из гетерокольца в молекуле **61** приводит к наведению в *орто*- и *пара*-положениях нафталинового фрагмента значительного отрицательного π-заряда.





Менее селективно протекает формилирование 1,2-диаза-феналена **64**, содержащего незамещенную группу NH. В этом случае объектами электрофильной атаки помимо *para*-положения к группе NH являются стерически незатрудненное *орто*-положение и атом азота пиррольного типа. Основные продукты реакции — альдегид **65** и диальдегид **66**; кроме того, с небольшими выходами выделены формильные производные **67** и **68** (схема 1).

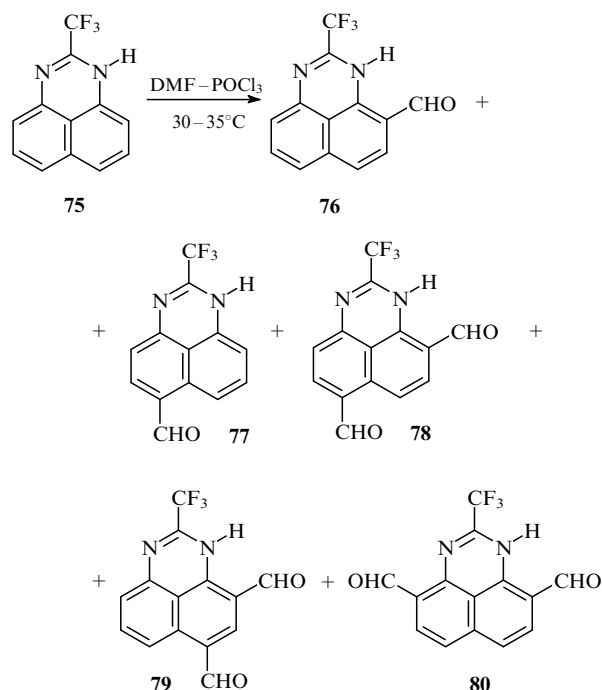
1,2-Диазафеналены представляют собой весьма малоосновные гетероциклические соединения ($pK_a < 3$), поэтому они находятся в реакционной смеси преимущественно в форме основания, которое, очевидно, и формилируется. В случае значительно более основных ($pK_a > 5.5$) 1,3-диазафеналенов (перимидинов) дело обстоит иначе. Перимидин (**69**) и 2-метилперимидин (**70**) формилируются крайне трудно: для протекания реакций требуется продолжительное нагревание при 80–90°C и большой избыток реагента Вильсмайера. Однако и в этих условиях выходы образующихся 4(9)- (**71**) и 6(7)-формилперимидинов (**72**) не превышают 10%, а выходы альдегидов **73**, **74** — производных 2-метилперимидина — составляют лишь 1–2%.⁷³ Поскольку катион 1,3-диметилперимидиния вообще не формилируется, можно сделать заключение, что перимидины **69**, **70** в условиях реакции Вильсмайера почти полностью протонируются и процесс протекает через образование свободного основания, присутствующего в смеси в небольшой равновесной концентрации.



R = H (**69**, **71**, **72**), Me (**70**, **73**, **74**).

Подтверждением важной роли основности субстрата может служить легкое протекание формилирования малоосновного 2-трифторметилперимидина (**75**).⁷⁴ Основными продуктами этой реакции являются 4(9)-карбальдегид **76** (выход 42%) и 6(7)-карбальдегид **77** (22%). В небольших количествах получают также диальдегиды **78**–**80**, причем образование последнего представляет собой единственный

пример диформилирования нафталинового кольца по двум β-положениям.



Отметим, что 1-метил-2-трифторметилперимидин (**81**) формилируется существенно труднее своего неметилованного аналога **75**.⁷⁴ Так, реакция с участием соединения **81** идет с заметной скоростью лишь при 80°C, и через 3.5 ч суммарный выход альдегидов **82**–**84** составляет 46%, а формилирование перимидина **75** проходит нацело за 2.5 ч уже при 35°C. Кроме того, перимидины, содержащие незамещенную группу NH, формилируются преимущественно по положениям 4(9), тогда как среди продуктов аналогичной реакции *N*-метилованного производного **81** преобладают 6- и 7-карбальдегиды (соотношение продуктов **82**:**83**:**84** = 22:20:58). Можно предположить, что группа NH в молекуле **75** эффективно участвует в стабилизации переходного комплекса, отвечающего *орто*-формилированию (это во многом относится также к 1,2-диазафеналену **64** и другим подобным соединениям).

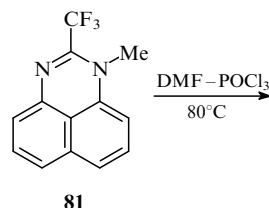
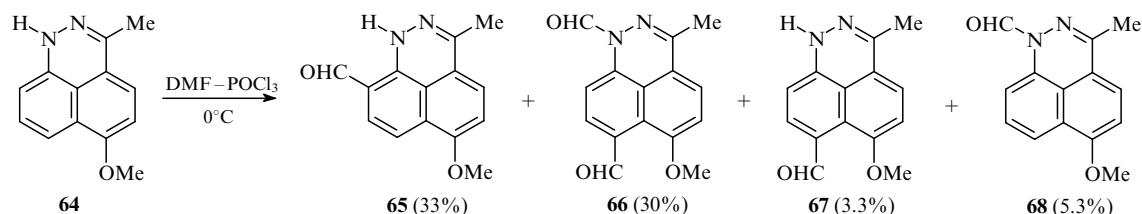
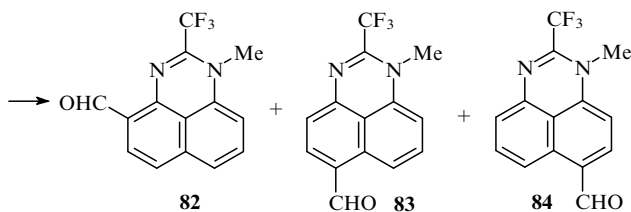
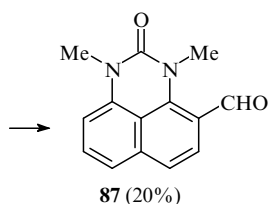
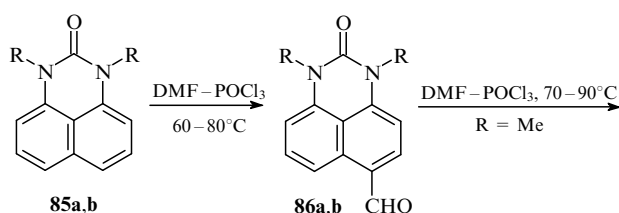


Схема 1





1,3-Диалкилперимидоны **85a,b**, менее основные, чем 2-трифторметилперимидины, гладко формилируются по положению 6, образуя с выходом 85% альдегиды **86a,b**.⁷⁴ При попытке дальнейшего формилирования соединение **86a** изомеризуется в 4-карбальдегид **87**. Трудность вхождения второй формильной группы может быть объяснена пониженной π -донорностью гетероцикла в перимидонах из-за электроакцепторного влияния карбонильной группы. Об этом же свидетельствует тот факт, что для проведения формилирования требуется повышенная температура.



85, 86: R = Me (a), Et (b).

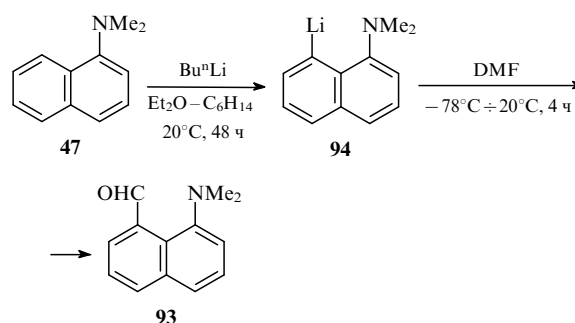
1,2,2,3-Тетраметил-2,3-дигидроперимидин (**88**) по своему электронному строению больше напоминает 1,8-бис(диметиламино)нафталин (**53**), чем перимидины **69, 70**. Будучи к тому же весьма слабым основанием, соединение **88** легко формилируется, образуя моноальдегиды **89, 90** и диальдегиды **91, 92** (схема 2).⁷⁴ Эти результаты очень похожи на те, которые наблюдались при формилировании «протонной губки» **53**, с той лишь разницей, что в последнем случае не отмечено образования моно-*орто*-альдегида.

2. Металлоорганические синтезы

Далеко не все альдегиды нафталинового ряда могут быть получены электрофильным формилированием нафталинов. Одно из типичных ограничений касается соединений, в которых группа CHO и электронодонорный заместитель располагаются в разных бензольных кольцах. В подобных случаях задачу можно решить, проводя формилирование металло-

органических соединений нафталинового ряда действием ДМФА, *N*-метилформанилида или *N*-формилпиперидина. Для получения таких металлоорганических соединений используют либо прямое металлизирование соответствующих нафталинов, либо обмен атома галогена на металл.

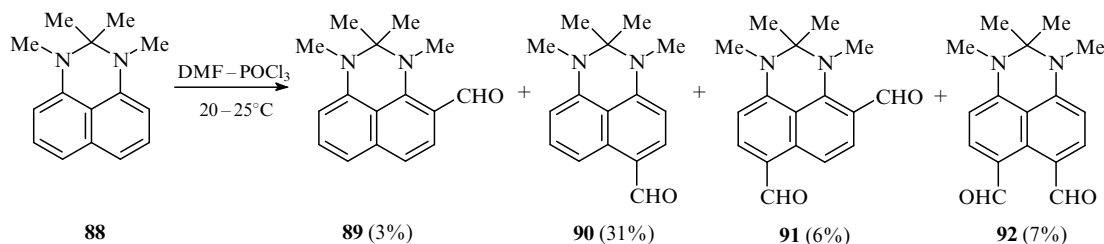
Непосредственное металлизирование связей C—H в нафталинах обычно дает хорошие результаты, если в молекуле имеется группа с неподеленной электронной парой. Такая группа за счет предварительной координации с металлирующим реагентом направляет металлизирование и последующее формилирование в *орто*- или *пери*-положение. Характерным примером служит 1-диметиламинонафталин (**47**), из которого по приведенной ниже схеме в качестве единственного продукта получен 8-диметиламино-1-нафталальдегид (**93**) (выход 67%).^{75, 76}



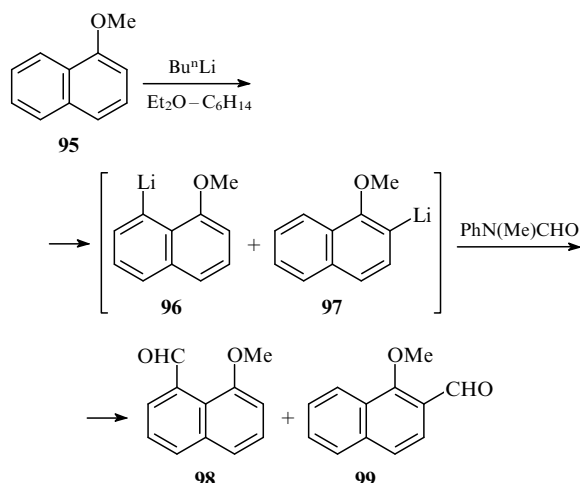
Протекание металлизирования по положению 8 (а не по положению 2) нафталиновой системы, вероятно, можно объяснить следующим образом. Из-за стерических затруднений группа NMe₂ развернута так, что свободная электронная пара атома азота ориентирована в сторону *пери*-протона. Следовательно, после ее координации с ионом лития анион Bu[−] оказывается рядом с атомом водорода в положении 8, который и отщепляется в первую очередь с образованием 8-литийпроизводного **94**.

В случае 1-метоксинафталина (**95**), в котором группа MeO конформационно более подвижна, ситуация не так однозначна. Это соединение литируется *n*-бутиллитием как по положению 8, так и по положению 2, причем вклад *орто*-металлизирования существенно выше. При обработке полученной смеси литийпроизводных **96** и **97** *N*-метилформанилидом 8-метокси-1-нафталальдегид (**98**) образуется с выходом всего 9%, а 1-метокси-2-нафталальдегид (**99**) — с выходом 38%.^{77, 78} Тем не менее даже при таком выходе данный метод получения *пери*-альдегида **98** предпочтительнее альтернативных многостадийных синтезов. Показано, что результаты металлизирования соединения **95** сильно зависят от природы металлирующего агента и растворителя.⁷⁹ Так, добавки тетраметилэтилендиамина полностью сдвигают реакцию в сторону *орто*-металлизирования, тогда как замена *n*-бутиллития на *трет*-бутиллитий приводит к преимущественному образованию продукта *пери*-металлизирования **96**.⁷⁹ (С последним наблюдением согласуются данные о действии *трет*-бутиллития на 1,4-диметоксинафталин.⁸⁰) Обработка полученных при

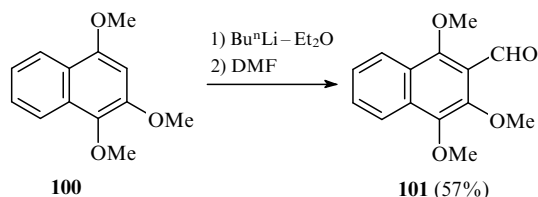
Схема 2



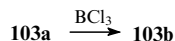
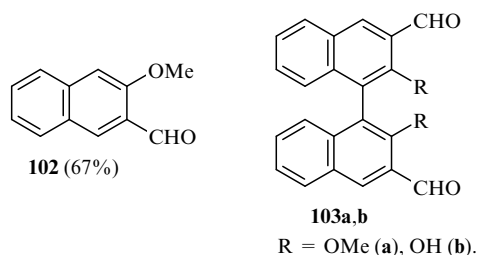
этом 8- и 2-литийпроизводных диметилформамидом приводят к *пери*- и *орто*-нафталальдеидам **98** и **99** в соотношении 2 : 1.



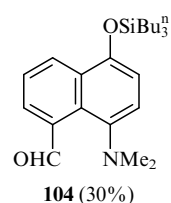
При действии *n*-бутиллития на 1,2,4-триметоксинафталин (**100**) ни одно из двух доступных *пери*-положений не подвергается металлизации. Реакция с высокой селективностью протекает по положению 3, очевидно, из-за активации его сразу двумя метоксигруппами. Обработка 3-литийпроизводного диметилформамидом дает альдегид **101** в качестве единственного продукта.⁵⁵



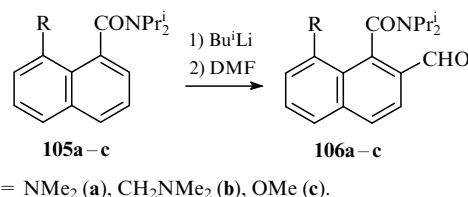
В связи с этим интересно отметить, что 2-метоксинафталин также металлируется по положению 3, а не по положению 1; продуктом последующего формилирования является альдегид **102**.⁷⁷ Аналогично из 2,2'-диметокси-1,1'-бинафтила получен диальдегид **103a**; деметилирование последнего под действием BCl_3 приводит к диальдегиду **103b**.⁸¹



Диметиламиногруппа оказывает более сильное ориентирующее воздействие при металлизации, чем алкоксигруппа. Обработкой 1-трибутилсилилокси-4-диметиламинонафталина *трет*-бутиллитием с последующим прибавлением ДМФА получен альдегид **104** в качестве единственного продукта.⁸⁰



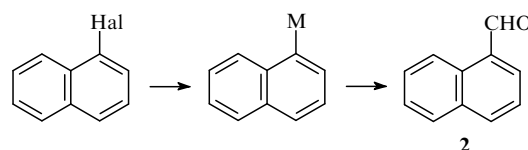
Еще большей металл-ориентирующей способностью, чем группы NMe_2 , CH_2NMe_2 или OMe , обладает карбамоильная группа. Об этом свидетельствует превращение соединений **105a–c** в альдегиды **106a–c**.⁸²



$\text{R} = \text{NMe}_2$ (a), CH_2NMe_2 (b), OMe (c).

Если металлизирование связей $\text{C}-\text{H}$ в нафталенах затруднено или не обеспечивает нужного направления реакции, для синтеза нафталальдеидов используют обмен атома галогена на металл с последующим формилированием. Так, обработка α -нафтилмагнийбромида диметилформамидом, *N*-формилпиперидином, *N*-формилморфолином или 2-(*N*-метил-*N*-формил)аминопиридином приводит с хорошими выходами к α -нафталальдегиду **2** (табл. 2). Для этих целей предложено использовать также 1-трибутилстаннилнафталин, который превращается в α -нафталальдегид при действии α, α -дихлордиметилового эфира в присутствии безводного AlCl_3 ; аналогично из 2-трибутилстаннилнафталена образуется β -нафталальдегид.⁸⁷ Реакцией 6-метокси-2-нафтилмагнийбромида с ДМФА с выходом 80% получен 6-метокси-2-нафталальдегид.⁸⁸

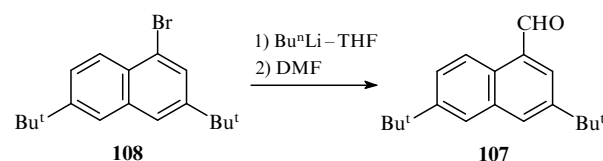
Таблица 2. Металлорганические синтезы α -нафталальдегида.



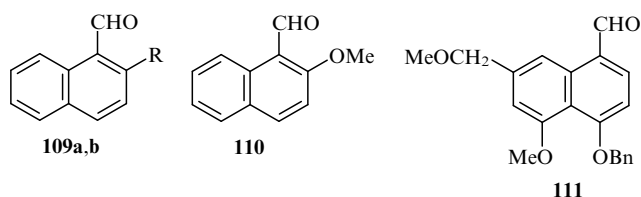
M	Формилирующий агент ^a	Условия реакции	Выход, %	Ссылки
MgBr	DMF	Et_2O , 0–20°C	87	83
MgBr	NFP	Et_2O , 0°C	94	84
MgBr	NFM	Et_2O , 0°C	92	85
MgBr	NMFAP	THF, 0°C	76	86
SnBu_3	Cl_2CHOMe	AlCl_3 , –78°C ÷ 20°C	80	87

^a Использованы следующие обозначения: NFP — *N*-формилпиперидин, NFM — *N*-формилморфолин, NMFAP — 2-(*N*-метил-*N*-формил)аминопиридин.

В синтезе нафталальдеидов нашли широкое применение литийнафталены, которые образуются при обработке бромнафталинов бутиллитием. Типичный пример — синтез 3,6-ди-*трет*-бутил-1-нафталальдегида (**107**) из бромида **108**.⁸⁹



Аналогично получены альдегиды **49**,⁹⁰ **109a,b**⁹¹ и **110**.^{91, 92} Формилирующим агентом в этих реакциях обычно служит ДМФА или *N*-формилпиперидин, однако при синтезе альдегида **111** был использован *N*-метил-*N*-метоксиформамид.⁹³



109: R = CH₂OH (a), CH(OMe)₂ (b).

3. Окисление спиртов и алкилнафталинов

В настоящее время для получения альдегидов из спиртов используют множество окислителей, обеспечивающих хорошие выходы, высокую селективность и достаточно мягкие условия реакции, чтобы предотвратить дальнейшее окисление альдегидов в карбоновые кислоты. Помимо такого традиционного окислителя, как диоксид марганца, этим требованиям отвечают *N*-хлорсукцинимид, пиридинийхлорохромат, пиридинийдихромат, нанесенный на силикагель метил-аммонийхлорохромат,⁹⁴ система ДМСО–оксалилхлорид–Et₃N (окисление по Сверну) и ряд других реагентов. Примеры их использования для синтеза замещенных α-нафталальдегидов приведены в табл. 3.

Разработаны каталитические процессы окисления спиртов нафталинового ряда до альдегидов. Так, хорошие результаты дает окисление 1-гидроксиметилнафталина молекулярным кислородом в присутствии гетерогенных катализаторов на основе солей переходных металлов (Ru, Co).⁹⁹ В качестве эффективного катализатора для гомогенного окисления того же спирта до 1-нафталальдегида методом

Таблица 3. Получение ряда нафталальдегидов окислением спиртов.

Альдегид	R ¹	R ²	Окислитель [O] ^a	Выход, %	Ссылки
98	H	MeO	MnO ₂	88	95
112	H	Br	NCS	85	96
113	H	I	NCS	70	96
114	Cl	Cl	NCS	78	96
115	Cl	Me	PDC	83	97
116	Br	Me	PDC	88	97
117	PhS	Me	DMSO–OxCl–Et ₃ N	88	97
118	PhSO ₂	Me	DMSO–OxCl–Et ₃ N	78	97
1 (S-гос-сипол)	—	—	DMSO–OxCl–Pr ₂ NEt	81	63
119	Br	—	PCC	79	91
120	OMe	—	PCC	—	98

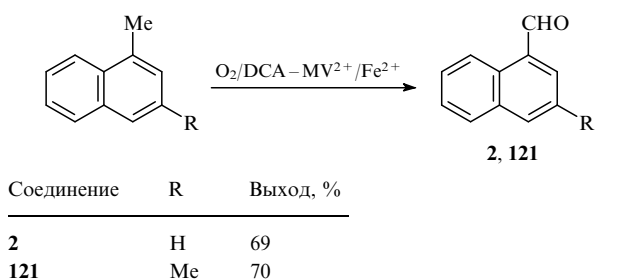
^a Использованы следующие обозначения: NCS — *N*-хлорсукцинимид; PDC — пиридинийдихромат; PCC — пиридинийхлорохромат; DMSO — диметилсульфоксид; OxCl — оксалилхлорид.

Оппенауэра была предложена бис(пентафторфенил)бориновая кислота (C₆F₅)₂BOH–Bu^tCHO–MgSO₄.¹⁰⁰

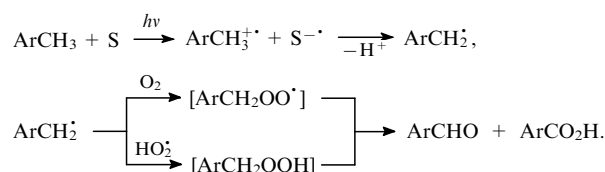
Большое количество сообщений, в том числе патентов,^{100–103} посвящено получению нафталальдегидов каталитическим окислением метилнафталинов. Представление о механизме подобных превращений дает схема 3, на которой показано фотохимическое окисление 1-метил- и 1,3-диметилнафталинов до альдегидов **2** и **121** соответственно.

Процесс проводят в присутствии 9,10-дицианоантрацена (DCA), выполняющего роль сенсibilизатора (S), метилвиологена (MV²⁺) и ионов двухвалентного железа.¹⁰⁴ В качестве побочного продукта в подобных реакциях часто образуется нафталинкарбоновая кислота. Впрочем, этого недостатка можно избежать, используя как окислитель более современные реагенты типа *o*-иодоксибензойной кислоты.¹⁰⁵

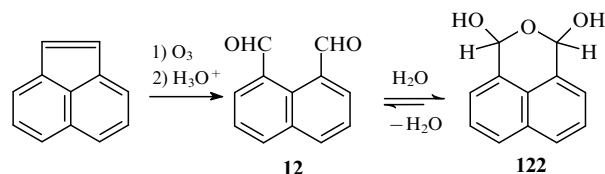
Схема 3



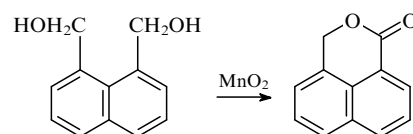
Механизм реакции следующий:



В качестве исходных соединений для получения нафталальдегидов предложены также винилнафталины¹⁰⁶ и аценафтилен. Озонолиз последнего приводит к образованию 1,8-диформилнафталина (**12**) с выходом 73%.¹⁰⁷ По-видимому, из-за электростатического отталкивания двух близко расположенных карбонильных групп этот диальдегид чрезвычайно легко гидратируется и в обычных условиях превращается в циклический гидрат **122**, существующий в виде двух стереоизомеров с температурами плавления (*T*_{пл}) 140.0–141.5°C и 106–107°C (ниже показана его *цис-мезо*-форма). При возгонке в глубоком вакууме этот гидрат теряет молекулу воды и переходит в негидратированную форму **12** (*T*_{пл} = 124–125°C).¹⁰⁸

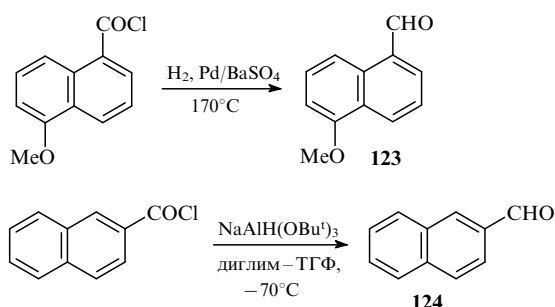


Интересно, что при попытке получить диальдегид **12** окислением 1,8-дигидроксиметилнафталина диоксидом марганца авторы работы¹⁰⁸ наблюдали образование только нафтопиранона.

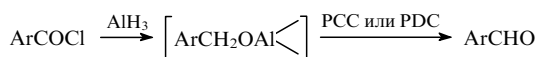


4. Синтезы из производных нафталинкарбоновых кислот

Первые сведения о синтезах нафталальдегидов восстановлением производных нафталинкарбоновых кислот относятся еще к началу XX века. Таким способом с помощью реакции Розенмунда был получен 5-метокси-1-нафталальдегид (**123**).¹⁰⁹ С тех пор найдены новые, более эффективные реагенты для восстановления хлорангидридов карбоновых кислот. Пожалуй, лучшим из них является трис(*трет*-бутокси)алюмогидрид натрия (STBA), позволяющий проводить реакцию при низкой температуре и получать 1- и 2-нафталальдегиды (в частности, альдегид **124**) с почти количественными выходами.¹¹⁰ Можно также использовать литиевый аналог STBA, например при синтезе диальдегида **103b**,¹¹¹ однако в реакциях с ним выходы альдегидов, как правило, ниже.¹¹⁰

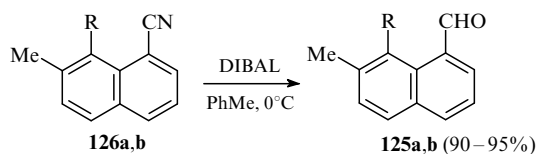


Недавно корейскими химиками предложен оригинальный восстановительно-окислительный метод превращения ароилхлоридов в альдегиды.¹¹² Для этого на ароилхлорид сначала действуют гидридом алюминия, в результате образуется соответствующий алкоксид алюминия, который сразу же окисляют до альдегида пиридинийхлорохроматом или пиридинийдихроматом. Выходы 1- и 2-нафталальдегидов, полученных по этой методике, почти количественные.



Данный подход был также распространен на синтез альдегидов из карбоновых кислот,¹¹³ сложных эфиров¹¹⁴ и непосредственно из первичных спиртов.¹¹⁵

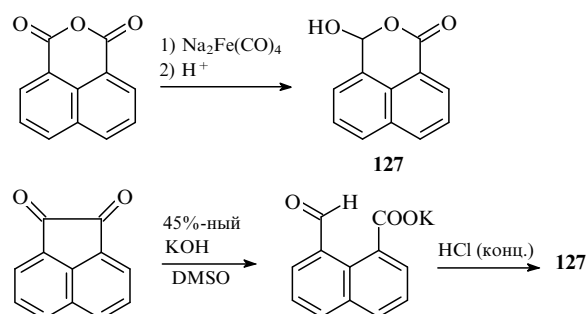
Другим широко используемым способом получения нафталальдегидов является восстановление нитрилов кислот. Перечень¹¹⁶ применяемых для этого восстановителей включает более десяти наименований, в том числе дихлорид олова и ряд комплексных гидридов. Так, хорошие результаты при синтезе альдегидов **125a,b** из нитрилов **126a,b** дало использование в качестве восстановителя диизобутилалюмогидрида лития (DIBAL).^{117, 118}



R = H (a), Br (b).

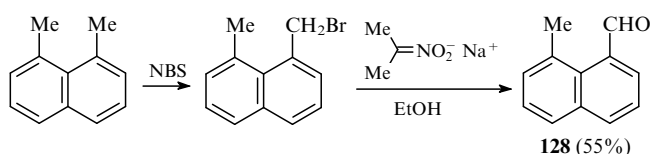
В последнее время предъявляются повышенные требования к селективности процесса. Например, для восстановления арилцианидов в присутствии нитрилов алифатических кислот предложены такие реагенты, как калий-9-(пентан-2-ил)-9-боратабицикло[3.3.1]нонан¹¹⁹ и литийтрис(дигексил-амино)алюминийгидрид.¹¹⁶ Эти восстановители были с успехом использованы и для получения нафталальдегидов.

Восстановление 1,8-нафталевого ангидрида в присутствии комплекса $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (см.¹²⁰) или обработка аценафтенхинона щелочью в ДМСО¹²¹ приводит к образованию с хорошим выходом 8-формилнафталин-1-карбоновой кислоты, существующей в циклической форме **127**.

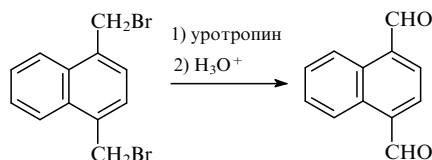


5. Синтезы на основе галогенметилнафталинов

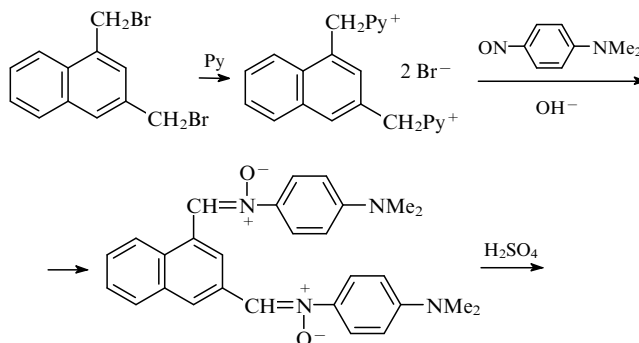
Из-за доступности бромметил- и дибромметилнафталинов, получаемых свободнорадикальным бромированием метилнафталинов *N*-бромсукцинимидом (NBS), их использование в синтезе нафталальдегидов представляется весьма привлекательным. Так, 8-метил-1-нафталальдегид (**128**) синтезирован в две стадии из коммерчески доступного 1,8-диметилнафталина. Для окисления бромметильной группы в данном случае использовали 2-нитропропан.¹²²

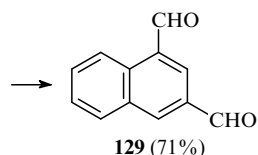


С помощью реакции Соммле из 1,4-бис(бромметил)нафталина получен 1,4-нафтодиальдегид.¹²³

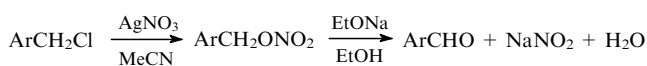


Для синтеза изомерных 1,3-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,6 и 2,7-диальдегидов, а также 1,3,5-, 1,3,6-, 1,3,7- и 1,4,6-триальдегидов нафталинового ряда был использован метод Кренке.¹²³ Как видно на примере получения 1,3-нафтодиальдегида (**129**), этот метод включает в себя предварительное превращение галогенметилпроизводных нафталина в пиридиниевые соли и затем в нитроны, которые далее подвергают кислотному гидролизу.

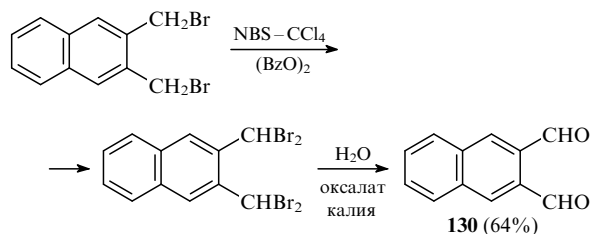




Кочергиным и соавт.¹²⁴ предложен метод получения ароматических альдегидов, в том числе нафталальдегидов, основанный на превращении хлорметиларенов в нитраты и расщеплении последних под действием этилата натрия.

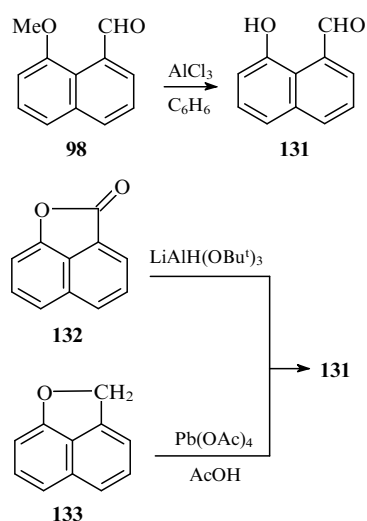


В отдельных случаях для синтеза нафталальдегидов в качестве исходных веществ используют дибромметилнафталины, которые подвергают гидролизу. В частности, таким способом получены *пери*-диальдегид **12**,¹⁰⁸ 1,1'-бинафтил-2,2'-дикарбальдегид,¹¹¹ нафталин-2,3-дикарбальдегид (**130**).¹²⁵

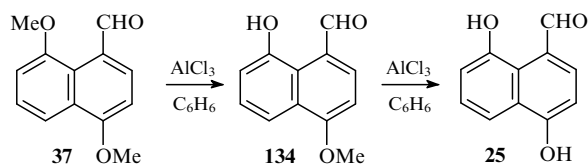


6. Функционализация заместителей в нафталальдегидах

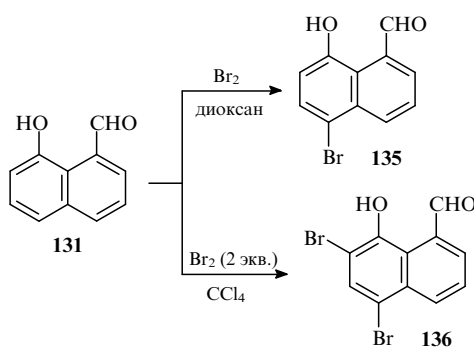
Функционализация заместителей в молекулах нафталальдегидов, как и введение новых групп, например посредством реакций электрофильного замещения, используется в тех случаях, когда целевые соединения трудно получить другим способом. Так, деметилирование 8-метокси-1-нафталальдегида (**98**) под действием хлорида алюминия дает весьма ценный в препаративном отношении альдегид **131**,^{77,95} который может быть также получен восстановлением нафтолактона **132** три- (*трет*-бутокс)алюмогидридом лития (выход 75%)¹²⁶ или окислением 2*H*-нафто[1,8-*b,c*]фурана (**133**) тетраацетатом свинца (выход 30%).^{95,127} Последняя реакция, однако, осложняется образованием ряда побочных веществ. Соединение **133** и его 2- и 4-метоксипроизводные медленно превращаются в *пери*-гидрокси-нафталальдегиды уже на воздухе.^{95,127}



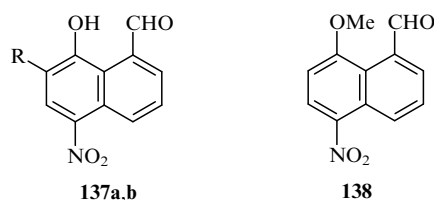
При нагревании 4,8-диметокси-1-нафталальдегида **37** с 1 экв. безводного AlCl_3 в бензоле⁴² или с VBBr_3 в хлористом метиле⁵⁶ происходит селективное деметилирование метоксигруппы в положении 8, в результате чего с хорошим выходом получается *пери*-гидроксиальдегид **134**. При использовании 2 экв. AlCl_3 образуется динафтол **25**.⁴² Этот метод применяли и при синтезе гемигоссипола и его аналогов из метоксильных предшественников⁸ (см. также превращение **103a** → **103b**).⁸¹



Бромированием альдегида **131** получены его бромпроизводные **135**, **136**.¹²⁸

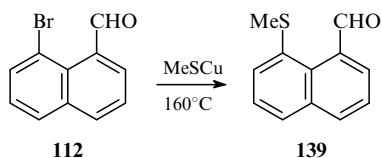


Нитрованием альдегида **131** азотной кислотой ($\rho = 1.35 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) синтезированы нитропроизводные **137a,b**.¹²⁸ Аналогично из *пери*-метоксинафталальдегида **98** получен 8-метокси-5-нитро-1-нафталальдегид (**138**), который под действием водной щелочи образует 8-гидрокси-5-нитро-1-нафталальдегид (**137b**).¹²⁸



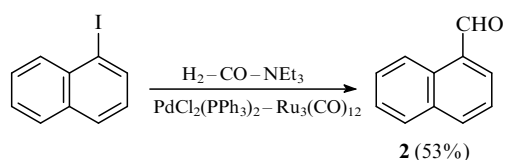
$\text{R} = \text{NO}_2$ (a), H (b).

Примером функционализации, основанной на реакции нуклеофильного замещения, может служить синтез 8-метилтио-1-нафталальдегида (**139**) из бромида **112** (выход 72%).⁹⁶

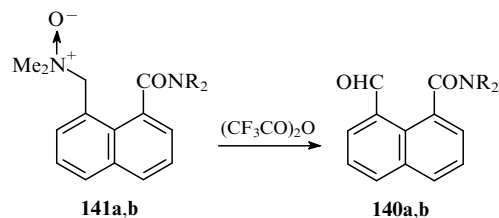


7. Другие методы

Описан синтез альдегидов, основанный на формилировании анион-радикалов полициклических аренов. Так, при действии этилформиата или *N,N*-дибутилформамида на нафталенид натрия с выходом 55% образуется нафталальдегид **2**.¹²⁹ Возможен также синтез ароматических альдегидов формилированием арилиодидов в условиях гомогенного катализа.¹³⁰

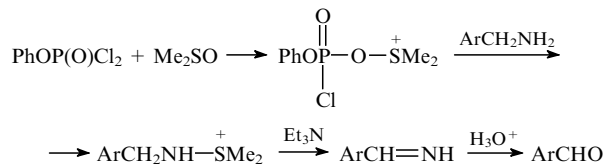


В отдельных случаях для синтеза нафталальдегидов используется реакция Полоновского, несмотря на то что выходы продуктов обычно невысоки. Типичный пример — получение 8-формил-1-нафтаминов **140a,b** из *N*-оксидов **141a,b**.⁸²



Соединения 140, 141	R	Выход 140 , %
a	Et	19
b	Pr ⁱ	40

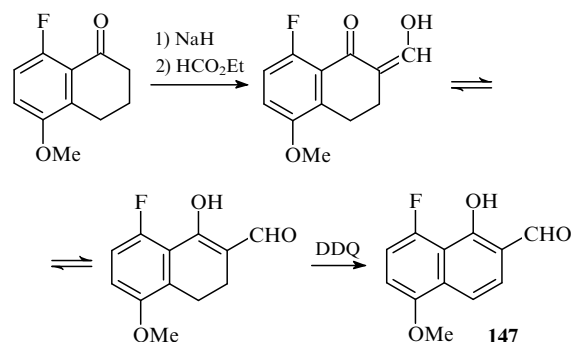
Обработка бензиламинов фенилдихлорфосфатом и ДМСО и дальнейшее последовательное прибавление триэтиламина и щавелевой кислоты позволяют получать как ароматические кетоны, так и альдегиды.¹³¹ Например, 1-аминотетралин превращается в таких условиях в α-нафталальдегид (выход 78%). Эта реакция представляет собой модификацию окислительного метода Пфизнера – Моффэта и включает в себя предварительную стадию активации ДМСО.



Имеются отдельные сообщения о получении нафталальдегидов реакциями циклизации. Так, недавно итальянскими химиками разработан метод синтеза фторированных 2-нафталальдегидов **142a–c**, основанный на окислительном анелировании бензольного кольца к *O*-триметилсилил-2-бензилвиниловым эфирам **143** (схема 4).¹³² Помимо металлоорганического синтеза самих эфиров (**144** → **143**), методика включает наращивание углерод-углеродной цепи за счет присоединения винилэтилового эфира к соединениям **143** и кислотно-окислительную циклизацию изомерных ацеталей

145 и **146** под действием дихлордицианбензохинона (DDQ). Первая из этих реакций требует использования церийаммонийнитрата (CAN) и протекает, судя по всему, по радикальному механизму. Суммарный выход альдегидов **142** в расчете на исходный фторфенилмагниыйбромид составляет ~40% и представляется вполне удовлетворительным.

Для синтеза замещенных 1-гидрокси-2-нафталальдегидов, в частности соединения **147**, в качестве исходных веществ предложено использовать тетралоны, которые последовательно подвергают формилированию (через стадию образования енолята), а затем ароматизации под действием DDQ.¹³³



III. Структура и физико-химические свойства нафталальдегидов

Основной акцент в этом разделе сделан на тех физико-химических свойствах, которые позволяют получить информацию о конформации альдегидной группы и характере ее электронного взаимодействия с ядром и другими заместителями.

1. Инфракрасные, ультрафиолетовые и масс-спектры

Если в ИК-спектрах незамещенных α- и β-нафталальдегидов **124** (1700 см⁻¹ в CCl₄) в качестве характеристической выбрать полосу, отвечающую колебаниям связи C=O (ν_{C=O}), то из данных табл. 4 можно сделать вывод, что смещению этой полосы (Δν_{C=O}) в сторону меньших частот способствуют участие альдегидной группы в образовании внутримолекулярной водородной связи (ВВС), различные электронные взаимодействия этой группы с другими заместителями, а также стерические факторы. Так, в *o*-гидрокси-нафталальдегидах **18**, **20** величина Δν_{C=O}, очевидно из-за образования ВВС, достигает примерно –50 см⁻¹. В спектре 3-гидрокси-2-нафталальдегида (**148**) такое смещение меньше (Δν_{C=O} = –32 см⁻¹). По-видимому, в этом случае образуется менее прочная ВВС из-за большей длины связи

Схема 4

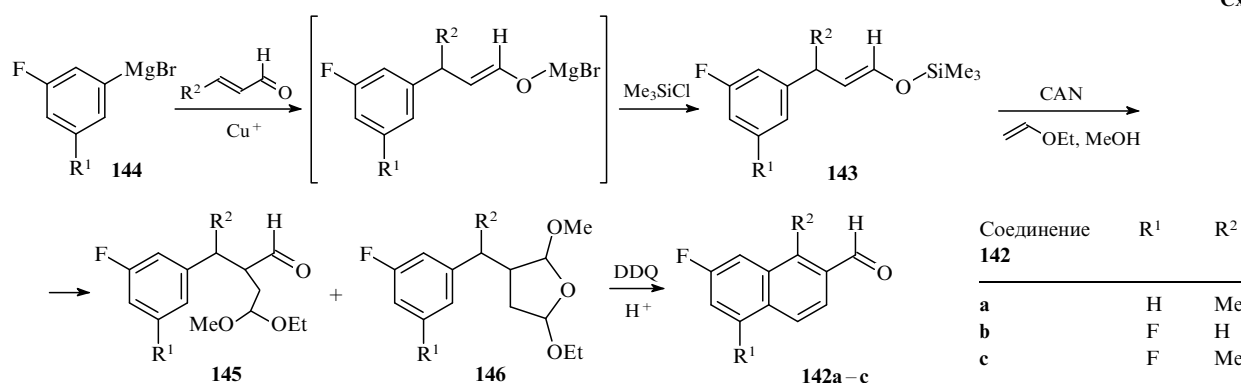
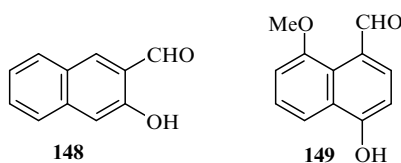


Таблица 4. Положение полосы $\nu_{C=O}$ в ИК-спектрах некоторых нафталальдегидов.

Соединение	Положение групп СНО	Другие заместители	Растворитель	$\nu_{C=O}$, см ⁻¹	Ссылки
2	1	—	CCl ₄	1700	134
2	1	—	См. ^a	1691	87
124	2	—	CCl ₄	1702	134
124	2	—	См. ^a	1690	87
20	1	2-ОН	CCl ₄	1649; 1638 ^b	134
18	2	1-ОН	CCl ₄	1651; 1637 ^b	134
148	2	3-ОН	CCl ₄	1668	134
131	1	8-ОН	CHCl ₃	1670	95
131	1	8-ОН	ТГФ	1680; 1660	95
134	1	8-ОН, 4-ОМе	См. ^c	1650	56
12	1, 8	—	См. ^a	1672	108
49	1	4-NMe ₂	CCl ₄	1685	65
93	1	8-NMe ₂	CHCl ₃	1660	76
54	1	4,5-(NMe ₂) ₂	CCl ₄	1685	68
55	1, 8	4,5-(NMe ₂) ₂	CHCl ₃	1665; 1635	68
56	1, 6	4,5-(NMe ₂) ₂	CCl ₄	1670; 1635	68
149	1	4-ОН, 8-ОМе	См. ^c	1640	56
35	2	1,4-(ОМе) ₂	См. ^a	1675	55
150	2	1,4-(ОМе) ₂ , 3-Ме	См. ^a	1680	55
151	2	1,4-(ОМе) ₂ , 3-Br	См. ^a	1693	55

^a В таблетках КВг. ^b Отнесение этого пика к альдегидной группе вызывает сомнение. ^c Данные о растворителе в работе⁵⁶ не приводятся.

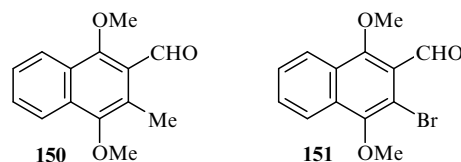
С(β)–С(β) и, следовательно, относительной удаленности друг от друга групп СНО в положении 2 и ОН в положении 3 нафталинового цикла. Особый интерес представляет взаимодействие заместителей в *пери*-гидрокси нафталальдегиде **131**. Формально группы ОН и СНО в его молекуле не сопряжены, а ВВС не может быть такой прочной, как в альдегидах **18** и **20**, поскольку замыкается семи-, а не шестичленный хелатный цикл. Действительно, в ИК-спектре (в CHCl₃) соединения **131** величина $\Delta\nu_{C=O}$, равная –30 см⁻¹, еще меньше, чем в спектре альдегида **148**. В растворе соединения **131** в ТГФ водородный мостик, по-видимому, частично разрывается, и в ИК-спектре появляются две полосы $\nu_{C=O}$, одну из которых (при 1660 см⁻¹) можно отнести к форме, содержащей ВВС, другую (при 1680 см⁻¹) — к форме, не содержащей ВВС.



Рекордное понижение величины $\nu_{C=O}$ (до 1610 см⁻¹) наблюдается в ИК-спектрах госсипола **1** и его аналога **46**.^{61, 135} Это позволяет сделать заключение, что альдегидная группа в соединениях **1**, **46** хелатирована с *о*-ОН-группой, а не с *пери*-ОН (ср. с данными спектроскопии ЯМР¹H и рентгеноструктурного анализа (РСА) в разделах III.2 и III.6). В ИК-спектре альдегида **149** величина $\Delta\nu_{C=O}$ составляет –60 см⁻¹.

Уменьшение частоты поглощения карбонильной группы вследствие ее сопряжения с электронодонорными заместителями не столь значительно, как можно было ожидать (см., например, табл. 4, соединения **2**, **49** и **54**). Особенно удивительным представляется небольшое значение $\Delta\nu_{C=O}$ для *пери*-дильдегида **55**, полученного из «протонной губки», тем более что другие физико-химические характеристики этого соединения, в частности дипольные моменты (см. ниже), свидетельствуют об очень сильном сопряжении в его молекуле.

Заместители, способствующие повороту группы СНО относительно плоскости нафталиновой системы, вызывают уменьшение сопряжения, в результате чего величина $\nu_{C=O}$ возрастает (см. табл. 4, альдегид **35** и его 3-метил- (**150**) и 3-бромпроизводные (**151**)).

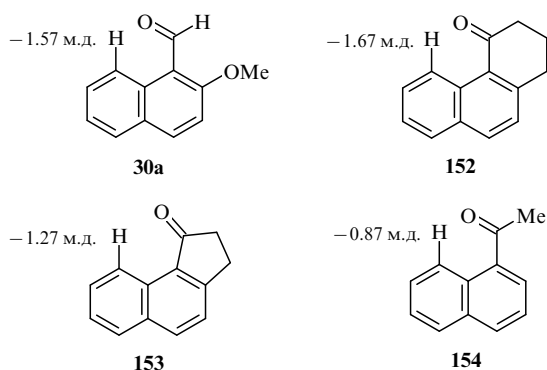


α -Нафталальдегид **2** и *пери*-дильдегид **12** представляют собой бесцветные соединения, и длинноволновая полоса поглощения в их УФ-спектрах располагается в области 300 нм (табл. 5). Однако введение даже одного электронодонорного заместителя в *пара*-положение к формильной группе вызывает сильный батохромный сдвиг этой полосы, а соответствующие соединения приобретают окраску. Типичным примером служат альдегиды **49**, **54**–**56**, содержащие группы NMe₂. Особенно заметно сопряжение в *пери*-дильдегиде **55**, который представляет собой темно-оранжевые кристаллы с металлическим блеском. Производные α -нафталальдегида, содержащие в положении 8 заместители с неподеленной электронной парой (ОН, ОМе, NAlk₂), также окрашены в желтый или оранжевый цвет. Для альдегида **93** наличие окраски было объяснено *пери*-взаимодействием заместителей (см. раздел III.6), приводящим к повышению энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), на которой располагается неподеленная электронная пара атомов О или N электронодонорной группы.⁷⁶ На наш взгляд, возможно альтернативное объяснение, заключающееся в том, что донорный (NMe₂) и акцепторный (СНО) заместители независимо друг от друга сопрягаются с π -системой кольца, а это способствует повышению энергии ВЗМО и понижению

Таблица 5. Положение длинноволновой полосы поглощения в УФ-спектрах некоторых нафталальдегидов.

Соединение	Положение групп СНО	Другие заместители	Растворитель	$\lambda_{\max}$, нм (lg ϵ)	Цвет	Ссылки
2	1	—	MeOH	312 (3.39); 328, пл. ^a (3.36)	Бесцветный	136
12	1, 8	—	Диоксан	296 (3.80)	»	108
49	1	4-NMe ₂	MeOH	369 (3.75)	Светло-желтый	136
54	1	4,5-(NMe ₂) ₂	MeOH	407 (3.74)	Желтый	136
55	1, 8	4,5-(NMe ₂) ₂	MeOH	449 (3.52)	Темно-оранжевый	136
56	1, 6	4,5-(NMe ₂) ₂	MeOH	403 (3.67)	Желтый	136
131	1	8-ОН	Циклогексан	394 (3.52)	Оранжевый	95
131	1	8-ОН	H ₂ O–MeOH, 3 : 1	350 (3.45)	»	95

^a Плечо.



В табл. 7 представлены данные о дезэкранировании *орто*- и *пери*-протонов в нафталъдегидах, содержащих в ядре группы NMe_2 . Смещение в слабое поле сигналов *пери*- и *орто*-протонов в спектрах ЯМР ^1H диметиламинонафталъдегидов относительно соответствующих сигналов соединений **47** (для **49**) и **53** (для **54–56**) показано ниже.^{65, 68} (Используемая здесь и в табл. 7 нумерация атомов водорода для соединений **47** и **53** является условной.)

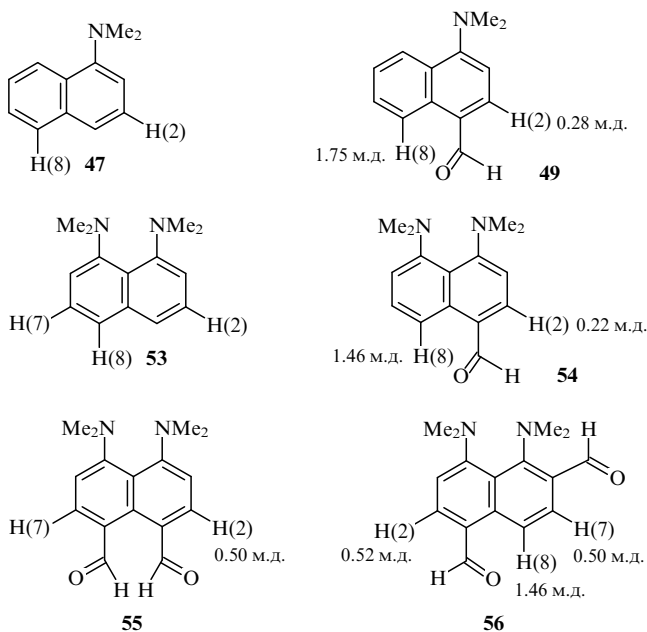
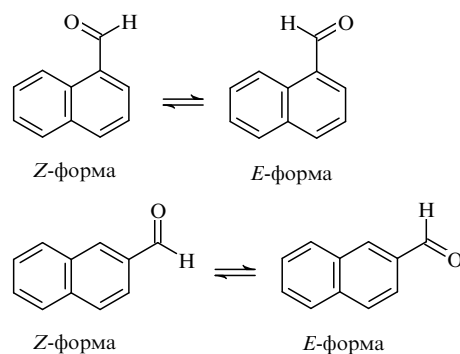


Таблица 7. Химические сдвиги (δ) протонов, испытывающих анизотропное влияние карбонильной группы, в спектрах ЯМР ^1H (в CDCl_3) диметиламинонафталъдегидов.^{65, 68}

Соединение	δ , м.д.		
	H(2)	H(7)	H(8)
47	7.50	—	7.60
53	7.33	—	7.39
49	7.78	—	9.35
54	7.55	—	8.85
55	7.83	7.83	—
56	7.83	7.85	8.85

Выводы об ориентации групп в диальдегидах **55** и **56** были сделаны на основании результатов РСА (см. раздел III.6). Степень дезэкранирования протона H(8) в моноальдегиде **54** и диальдегиде **56** одинакова. Это позволяет заключить, что

Таблица 8. Содержание *Z*-формы в α - и β -нафталъдегидах.



Положение группы СНО	Содержание <i>Z</i> -формы, %	Условия	Ссылки
1	77	CDCl_3 , 25°C	142
1	85	CDCl_3 , 25°C	143
1	90	Фреон, -134°C	92
2	14	CDCl_3 , 25°C	142
2	12	CDCl_3 , 25°C	143
2	20	Фреон, -108°C	92

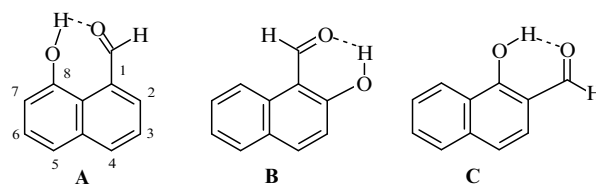
карбонильный атом кислорода в молекуле **54** также ориентирован в направлении *пери*-протона. То же самое относится к моноальдегиду **49**, в котором дезэкранирование протона в *пери*-положении еще сильнее. Обращает на себя внимание слабое дезэкранирование *орто*-протонов даже в тех случаях, когда карбонильный атом кислорода ориентирован в их сторону, тем более что частично такое дезэкранирование, несомненно, обусловлено просто электроакцепторностью группы СНО.

Анализ спектров ЯМР ^1H (см.¹⁴²), ^{13}C (см.⁹²), а также ядерного эффекта Оверхаузера в сочетании с теоретическими расчетами методом ММ2 (см.¹⁴³) показал, что независимо от условий заселенность *Z*-конформации в α -нафталъдегиде составляет в среднем 80–90%, тогда как для β -нафталъдегида настолько же предпочтительнее *E*-конформер (табл. 8). Полагают,¹⁴⁴ что оба конформера стабилизированы за счет более эффективного сопряжения группы $\text{C}=\text{O}$ и повышено кратной связи $\text{C}(1)=\text{C}(2)$, находящихся в *транс*-положении относительно друг друга. Кроме того, в случае 1-нафталъдегида возможна слабая ВВС между атомом кислорода карбонильной группы и протоном H(8).¹⁴⁵

Величины свободных энергий активации вращения группы СНО в α - и β -нафталъдегидах, определенные методом динамического ЯМР ^{13}C , равны 26.8 и 34.4 кДж·моль⁻¹ соответственно. Введение метоксильного заместителя в положение 4 молекулы **2** и в положение 6 молекулы **124** увеличивает барьер вращения на 4.6 и 2.9 кДж·моль⁻¹ соответственно.⁹²

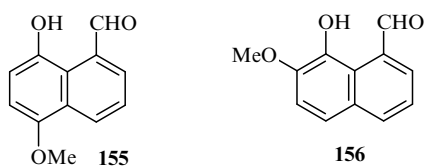
Спектры ЯМР ^1H нафталъдегидов, в которых группа СНО участвует в образовании ВВС, имеют ряд особенностей. К таким соединениям относятся *пери*- и *орто*-гидрокси-нафталъдегиды (табл. 9). Очевидно, что в молекуле 8-гидрокси-1-нафталъдегида (**131**) формильная группа располагается практически в одной плоскости с ароматическим ядром и атом кислорода карбонильной группы направлен в сторону гидроксильного заместителя. Об этом свидетельствуют в первую очередь величина химического сдвига протона СНО (δ 9.76 м.д.) и положение сигнала ОН (δ 11.60 м.д.), которое характерно для гидроксильной группы, участвующей в образовании ВВС. Аналогичная картина наблюдается в спектрах 5-метокси- (**155**), 7-метокси- (**156**), 5-бром- (**135**),

Таблица 9. Химические сдвиги (δ) протонов групп CHO и OH в спектрах ЯМР ^1H гидроксинафталальдегидов, имеющих внутримолекулярную водородную связь.



Соединение	Тип альдегида	Заместители	Растворитель	δ_{CHO} , м.д.	δ_{OH} , м.д.	Ссылки
131	A	—	CDCl_3	9.76	11.60	95
131	A	—	THF-d_6	10.39	10.72	95
134	A	4-OMe	CDCl_3	11.16	12.06	56
134	A	4-OMe	DMSO-d_6	10.66	9.5	56
155	A	5-OMe	CDCl_3	9.87	10.97	127
156	A	7-OMe	CDCl_3	10.08	10.75	127
135	A	5-Br	CDCl_3	9.84	11.65	128
136	A	5,7-Br ₂	CDCl_3	9.93	12.07	128
137b	A	5-NO ₂	CDCl_3	9.87	10.97	128
20	B	—	CDCl_3	10.78	13.15	139
157	A, B	2,3,8-(OH) ₃ , 4-Pr ⁱ , 6-Me (гемигоссипол)	CDCl_3	11.50	14.95	146
1	A, B	2,3,8-(OH) ₃ , 4-Pr ⁱ , 6-Me ((S)-госсипол)	CDCl_3	11.11	15.11	63
18	C	—	CDCl_3	—	12.61	147

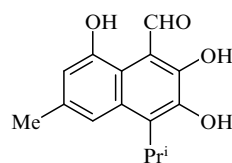
5,7-дибром- (**136**) и 5-нитропроизводных (**137b**) *пери*-гидроксиальдегида.



От них заметно отличается 8-гидрокси-4-метокси-1-нафталальдегид (**134**). Неожиданно высокое значение (δ 11.16 м.д.) химического сдвига протона CHO в этом случае может быть объяснено только резким изменением конформации формильной группы (например, ее поворотом вокруг связи $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{CHO}$ на значительный угол), необходимым для обеспечения нуклеофильной атаки гидроксильной группы на карбонильный атом углерода (см. раздел III.6), или переходом в *E*-форму. В последнем случае протон группы CHO попадает в диамагнитное поле сразу двух бензольных колец и его сигнал должен заметно сместиться в слабое поле, как это имеет место для α -протонов нафталина (δ 7.81 м.д.) по сравнению с β -протонами (δ 7.46 м.д.). Впрочем, пока не ясно, какую роль в этом играет 4-метоксигруппа.

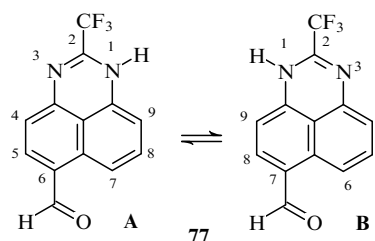
Вследствие перехода в *E*-форму наблюдается существенный диатропный сдвиг (δ 10.78 м.д.) и сигнала протона группы CHO 2-гидрокси-1-нафталальдегида (**20**). Наличие ВВС в этом соединении приводит к замыканию более прочного шестичленного цикла, о чем свидетельствует положение сигнала протона OH в спектре ЯМР ^1H альдегида **20** (δ 13.15 м.д.) по сравнению со спектром альдегида **131** (δ 11.60 м.д.), для которого реализуется семичленный хелатный цикл. В связи с этим весьма показательны госсипол (**1**) и гемигоссипол (**157**), в которых возможно образование ВВС между группами 1-CHO и OH как в положении 2, так и в положении 8. Данные табл. 9 однозначно свидетельствуют в пользу первого варианта, т.е. замыкания шестичленного цикла и реализации *E*-конформации для альдегидной функциональной группы в молекулах **1** и **157**. Рекордная величина химического сдвига протона CHO в спектре гемигоссипола дает основание предположить, что и альдегидный протон в нем, возможно, участвует в образовании ВВС с атомом

кислорода OH-группы в положении 8 (предположение о том, что формильная группа при образовании водородной связи может выступать как Н-донор, недавно высказано авторами работы¹⁴⁸).



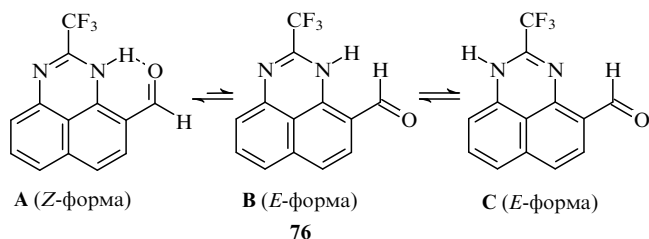
157 (гемигоссипол)

Для сигналов формильной группы в спектрах ЯМР альдегидов на основе нафталинсодержащих гетероциклических систем в целом сохраняются те же закономерности, но имеются и специфические особенности, вызванные аннулярной таутомерией и наличием гетероатомов. Так, в спектре ЯМР ^1H 6(7)-формил-2-трифторметилперимидина (**77**) в CDCl_3 наблюдаются сигналы обоих аннулярных таутомеров **A** и **B**, причем и в том и в другом альдегидная группа находится в *Z*-форме.^{149, 150} Об этом свидетельствует сильное дезэкранирование соседнего *пери*-протона, сигнал которого проявляется при δ 8.77 м.д. для таутомера **A** и 8.82 м.д. для таутомера **B**; сигналы альдегидного протона располагаются при δ 10.04 и 9.97 м.д. соответственно, что характерно для *Z*-конформации группы CHO, лежащей практически в одной плоскости с нафталиновым ядром (см. раздел III.6).

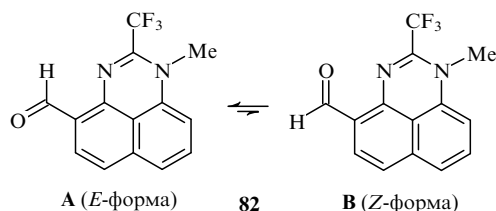


Вследствие образования прочной ВВС между протоном NH-группы и атомом кислорода формильной группы перимидин-4(9)-карбальдегиды, в частности соединение **76**, в неполярных растворителях и в твердом виде существуют

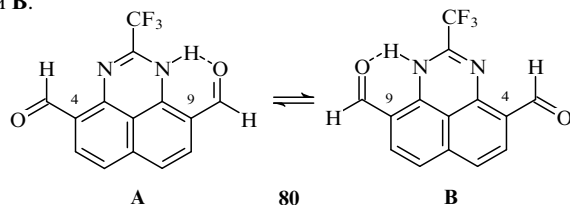
исключительно в хелатированной 9-СНО-форме **A**.⁷³ Однако в полярных средах, например в ДМСО, растворитель конкурирует за протон группы NH с альдегидной группой, ВВС частично разрывается и различные конформеры и таутомеры, включая формы **B** и **C**, могут либо сосуществовать, либо претерпевать быстрые взаимопревращения. Так, в спектре ЯМР ¹H альдегида **76** в ДМСО-d₆ при 25°C присутствуют два сигнала протона СНО при δ 9.90 и 10.45 м.д. с относительной интенсивностью ~1:3. Первый сигнал, вероятно, принадлежит хелатированной группе 9-СНО, тогда как второй — группе 4-СНО в таутомере **C**. При нагревании оба пика сливаются в один с δ 10.20 м.д., а пик протона NH исчезает, что свидетельствует о быстром переходе таутомеров друг в друга.



В спектрах 1-R-4-формилперимидинов, например соединения **82**, сигнал протона группы СНО проявляется в аномально слабом поле (δ_{СНО} ~ 10.8 м.д.). Поскольку альдегидная группа в данном случае не испытывает стерических затруднений и ее некопланарность с кольцом маловероятна, такое положение сигнала свидетельствует о реализации в соединениях типа **82** E-конформации **A**, в которой атом водорода формильной группы дезэкранирован соседним атомом азота пиридинового типа. Кроме того, Z-форма **B** может быть дестабилизирована за счет отталкивания неподеленных электронных пар атомов кислорода и азота.

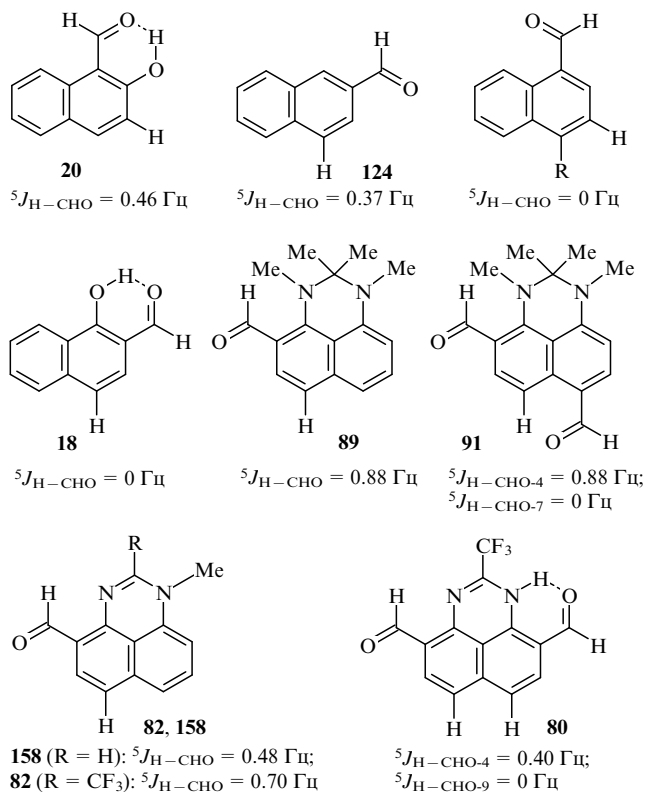


Интересные конформационные переходы обнаружены для 2-трифторметилперимидин-4,9-дикарбальдегида (**80**).⁷³ Судя по спектру ЯМР ¹H в CDCl₃, в этих условиях группа СНО в положении 9 закреплена в Z-конформации (δ_{СНО} 9.93 м.д.), тогда как 4-формильный заместитель находится в E-конформации (δ_{СНО} 10.83 м.д.). В ДМСО-d₆ вид спектра резко меняется: в нем присутствуют лишь два двухпротонных дублета, отвечающих ароматическим протонам, и один синглет двух эквивалентных групп СНО. Симметризация спектра свидетельствует о том, что полярный растворитель легко разрывает ВВС, результатом чего является быстрая прототропия между вырожденными таутомерами **A** и **B**.



Конформеры в нафталъдегидах можно весьма надежно идентифицировать на основании дальних констант спин-спинового взаимодействия формильного протона и кольцевого *мета*-протона, ⁵J_{H-СНО} (см.^{73,142}), величины которых

представлены ниже. Эти константы, как правило, не наблюдаются в спектрах Z-форм, но хорошо проявляются для E-конформаций. Их значения обычно находятся в пределах 0.4–0.9 Гц. Легко заметить, что необходимое условие проявления констант ⁵J_{H-СНО} — это *транс*-расположение взаимодействующих атомов водорода относительно связи C_{Ar}—СНО.



В принципе, определение конформации нафталъдегидов может быть основано и на анализе спектров ЯМР ¹³C. Например, замечено, что сигнал ¹³C *орто*-атома углерода, находящегося в *цис*-положении к атому углерода карбонильной группы, сдвигается в среднем на ~8 м.д. в слабое поле по сравнению с сигналом другого *орто*-атома углерода.⁹² (Подробные сведения о спектрах ЯМР ¹³C нафталъдегидов приводятся в работах^{63,140,144,151,152}.) Изучен спектр ЯМР ¹⁷O 4-метокси-1-нафталъдегида.¹⁴⁰ Сигнал карбонильного атома кислорода в нем находится при δ 552.3 м.д., а атома кислорода метоксигруппы — при δ 66.0 м.д.

Из рассмотренного материала можно сделать важный вывод: существует четыре типа нафталиновых формильных групп, различающихся по воздействию на них диамагнитной составляющей кольцевого тока. Они соответствуют E- и Z-конформациям α- и β-нафталъдегидов. Для каждой из них в плоской форме характерно индивидуальное значение химического сдвига протона формильной группы. Сильнее всего дезэкранирован протон СНО в E-форме α-нафталъдегида, тогда как в трех остальных случаях величины химических сдвигов существенно меньше и мало отличаются друг от друга. В замещенных нафталъдегидах ситуация усложняется, поскольку на химические сдвиги протона группы СНО влияют стерические и электронные факторы.

3. Дипольные моменты

Для оценки полярности и степени сопряжения групп СНО и NMe₂ альдегидов **49**, **54** и **55** были измерены их дипольные моменты (табл. 10). Сопоставление дипольных моментов α-нафталъдегида (**2**), 1-диметиламинонафталина (**47**) и 4-ди-

Таблица 10. Дипольные моменты (μ) некоторых нафталальдегидов и модельных соединений.¹³⁶

Соединение	μ , Д	Соединение	μ , Д
2	2.87	53	1.19
47	1.19	54	5.44
49	4.41	55	9.21

метиламино-1-нафталальдегида (**49**) показало, что вызванный так называемым «сквозным сопряжением» (through-conjugation) дополнительный π -момент (μ_{π}^{π}) в соединении **49** равен 0.35 Д, что почти вдвое меньше, чем в 4-диметиламинобензальдегиде ($\mu_{\pi}^{\pi} \approx 1$ Д). Предположительно это является следствием пространственных помех со стороны *перу*-протонов плоскому расположению групп СНО и NMe₂, с одной стороны, и нафталиновой π -системы — с другой. Однако при переходе к 4,5-бис(диметиламино)-1-нафталальдегиду (**54**) и особенно к 4,5-бис(диметиламино)-1,8-нафтодигальдегиду (**55**) ситуация резко меняется. Неожиданно высокие дипольные моменты этих соединений свидетельствуют о том, что сопряжение групп СНО и NMe₂ в них становится по крайней мере таким же эффективным, как в 4-диметиламинобензальдегиде. Дополнительный π -момент в моноальдегиде **54** составляет ~ 1.4 Д, а в *перу*-дигальдегиде **55** — 2.3 Д. Это согласуется с данными РСА для дигальдегида **55**, которые указывают на резкое увеличение расстояния между группами NMe₂ по сравнению с аналогичным расстоянием в «протонной губке» **53**, что создает хорошие условия для «сквозного сопряжения» и делает его весьма сильным. По своему дипольному моменту (9.21 Д) *перу*-дигальдегид **55** приближается к ионным соединениям. Действительно, в отличие от большинства производных «протонных губок», дигальдегид **55** заметно растворим в воде, имеет достаточно высокую температуру плавления (162–164°C) и обладает металлическим блеском. Сильное сопряжение снижает положительный заряд на атомах углерода формильных групп, «разводит» их в стороны и способствует стабилизации молекулы. Это резко отличает *перу*-дигальдегид **55** от дигальдегида **12**, существующего в обычных условиях в форме циклического гидрата **122**.

Исследованы константы Керра и дипольные моменты 1- и 2-нафталальдегидов **2**, **124** и проведено их сравнение с 1- и 2-ацетилнафталинами.¹⁵³ Для альдегида **2** значения констант Керра указывают на то, что группа СНО повернута относительно плоскости нафталиновой системы на 15°, хотя сделать вывод о предпочтительности *Z*- или *E*-конформации на основании этих данных не удалось. Для альдегида **124** константы Керра согласуются с плоской *E*-формой.

Квантово-механический расчет в π -приближении дипольных моментов двух плоских конформеров α - и β -нафталальдегидов и сопоставление полученных величин с экспериментальными значениями μ не привели к каким-либо надежным выводам о предпочтительности той или иной формы из-за близости экспериментальных и теоретических величин.^{154, 155} Дипольный момент 2-нафталальдегида (**124**) в CCl₄, равный 3.26 Д, увеличивается до 4.6 Д при переходе к его комплексу с фенолом состава 1 : 1.¹⁵⁶

4. Основность

Как и другие карбонильные соединения, нафталальдегиды являются основаниями и могут протонироваться сильными кислотами по атому кислорода карбонильной группы. Константы ионизации (pK_a) 1- и 2-нафталальдегидов, определенные спектрофотометрическим методом в водной H₂SO₄, оказались равными –6.34 и –6.68.¹⁵⁷ Таким образом, оба эти

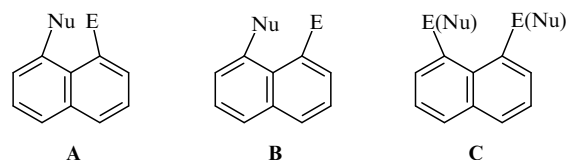
альдегида проявляют несколько большую основность, чем бензальдегид (pK_a –6.99), но уступают 1- и 2-ацетилнафталенам (pK_a –5.86 и –6.04 соответственно). Основность ароматических альдегидов, в том числе нафталальдегидов, может быть измерена также с использованием ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ¹H.¹⁵⁸

5. Электрохимическое восстановление

Методом циклической вольтамперометрии изучено электровосстановление 1- и 2-нафталальдегидов в ДМФА и ацетонитриле.¹⁵⁹ Первичными продуктами восстановления являются соответствующие анион-радикалы, быстро исчезающие в результате последующей димеризации. Установлено, что активность анион-радикалов уменьшается в ряду бензальдегид > 2-нафталальдегид > 1-нафталальдегид.

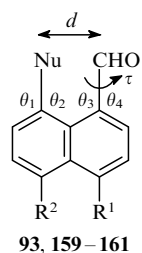
6. Данные рентгеноструктурных исследований

На начало апреля 2002 г. в Кембриджском банке структурных данных имелись сведения о кристаллической структуре более 20 производных 1- и 2-нафталальдегидов, включая госсипол (**1**) и его многочисленные кристаллосольваты. Они использовались главным образом для исследования конформационных эффектов и *перу*-взаимодействий с участием α -формильной группы. Различают три основных типа смещения *перу*-заместителей.



Когда один заместитель является электрофилом (к ним относится и группа СНО), а другой — нуклеофилом, их взаимодействие может выражаться в движении навстречу друг другу (тип **A**) или в наклоне в одну и ту же сторону (тип **B**). Если оба заместителя являются либо электрофилами, либо нуклеофилами, они отталкиваются и расходятся в противоположные стороны (тип **C**). О том, взаимодействие какого типа реализуется в каждом конкретном случае, судят по расстоянию (d) между атомами заместителей, непосредственно связанными с нафталиновым кольцом, и по углам (θ), образуемым связями С–Nu и С–Е с прилегающими связями нафталинового цикла (табл. 11). Весьма важно при этом учитывать угол поворота (τ) альдегидной группы относительно плоскости кольца.

Взаимодействие типа **A** в итоге ведет к ковалентному связыванию, и для нафталальдегидов, существующих в альдегидной, а не в циклической форме, оно пока не отмечалось. Все взаимодействия группы СНО с нуклеофильными заместителями в положении 8 относятся к типу **B** (см. табл. 11). Наиболее отчетливо смещение типа **B** проявляется в 8-диметиламино-1-нафталальдегиде (**93**). Об этом свидетельствуют величины валентных углов θ_1 – θ_4 и укороченное расстояние между атомом азота и атомом углерода карбонильной группы. Хотя оба заместителя в молекуле **93** наклонены в одну сторону, угол наклона группы NMe₂ больше, чем группы СНО, и в результате расстояние между этими заместителями уменьшается. Кроме того, обращает на себя внимание значительная величина угла τ , создающая предпосылки для атаки неподеленной пары электронов аминного атома азота на карбонильный атом углерода. Все это дает основание заключить, что здесь имеет место начальная фаза взаимодействия типа нуклеофил–электрофил и определенное ковалентное связывание.^{5, 6}

Таблица 11. Геометрические параметры, характеризующие *перу*-взаимодействие формильной и нуклеофильной (Nu) групп в 8-замещенных 1-нафталяльдегидах.

Соединение	Nu	R ¹	R ²	<i>d</i> , Å	τ, град	θ ₁ , град	θ ₂ , град	θ ₃ , град	θ ₄ , град	Ссылки
93	NMe ₂	H	H	2.489	65.8	124.3	116.0	122.2	118.5	160
159	OMe	OMe	OTs	2.628	23.9	123.4	115.1	126.4	114.9	5
160	OMe	H	OTs	2.644	32.9	123.5	115.3	124.7	115.8	5
161	OCOPh	OMe	H	2.823	12.8	117.6	118.8	125.5	115.9	5

Несмотря на то что в 8-метокси-1-нафталяльдегидах **159**, **160** оба *перу*-заместителя также наклонены в одну сторону, расстояние между ними значительно больше, а угол поворота формильной группы относительно плоскости кольца слишком мал, чтобы обеспечить необходимую траекторию атаки атома кислорода метоксильной группы на карбонильный атом углерода. Полагают, что «эффект наклона» (leaning effect) в молекулах **159** и **160** обусловлен слабым электростатическим притяжением между атомами кислорода группы OMe и водорода альдегидной группы. По-видимому, благодаря именно этому взаимодействию группа CHO в обоих альдегидах находится в *E*-конформации.

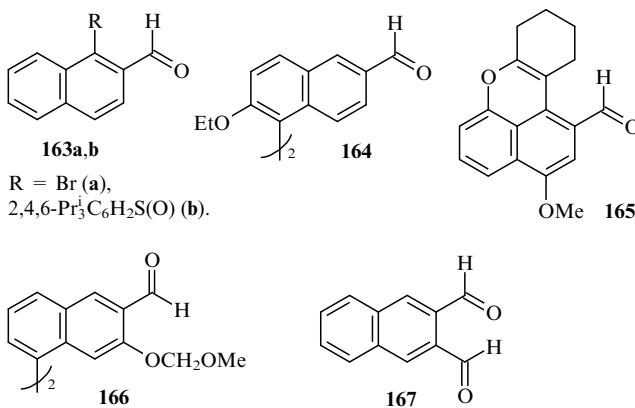
В молекуле **161** бензоилоксигруппа чересчур громоздка, а нуклеофильность атома кислорода сложноэфирной группировки слишком мала, чтобы могло проявиться какое-либо ее притяжение к формильной группе. Закономерно, что этот альдегид характеризуется повышенным расстоянием (*d*) между *перу*-заместителями, а плоскость альдегидной группы в нем лежит вблизи плоскости кольца. Как следствие, расположение *перу*-заместителей в нем соответствует типу С. Такой тип структуры еще больше выражен в *перу*-дiallyдегиде **55** на основе «протонной губки». Расстояние между карбонильными атомами углерода в его молекуле (2.99 Å) намного больше расстояния между атомами углерода метильных групп в 1,8-диметилнафталине (2.56 Å). Обе альдегидные группы в молекуле **55** находятся в стерически менее напряженной *E*-конформации, и угол их поворота относительно плоскости нафталинового кольца относительно мал (τ = 20.1° и –27.3°). Все это обеспечивает наилучшие условия для сопряжения групп CHO и NMe₂ в этом *перу*-дiallyдегиде.

В 2,5-диформилпроизводном «протонной губки» **56**, согласно данным РСА, конформация *пара*- и *орто*-альдегидных групп практически такая же, как в 1- и 2-нафталяльдегидах соответственно: первая находится в *Z*-конформации и располагается практически в плоскости кольца (τ = 6.8°), вторая — в *E*-конформации, и угол ее поворота из-за соседства группы NMe₂ существенно больше (τ = 32.9°).¹³⁶ *Z*-Форма характерна и для группы CHO в 2-трифторметилперимидин-6(7)-карбальдегиде (**77**).¹⁴⁹ Это позволяет заключить, что, если рядом с α-формильной группой в нафталиновом цикле нет других заместителей, ее атом кислорода всегда направлен в сторону *перу*-протона.

Рентгеноструктурные исследования, как и спектры ЯМР ¹H, показали, что в 2-гидрокси-1-нафталяльдегиде (**20**),¹⁶¹ гемигоссиполоне (**162a**),¹⁶² госсиполоне (**162b**)¹⁶² и госсиполе (**1**)^{163–166} внутримолекулярная водородная связь с участием β-гидроксильной группы фиксирует группу CHO в

E-конформации не только в растворе, но и в кристаллах. Геометрические параметры этой ВВС приведены в табл. 12.

Как свидетельствуют данные РСА dialьдегида **56**, а также соединений **148**,¹⁶⁷ **163a**,¹⁶⁸ **163b**,¹⁶⁹ **164**,¹⁷⁰ **165**,¹⁷¹ β-формильная группа склонна принимать *E*-конформацию не только в растворе (см. табл. 8), но и в кристаллическом состоянии. Исключением является бинафтильный dialьдегид **166**, в котором реализуется *Z*-форма.¹⁷² По-видимому, это обусловлено дестабилизацией *Z*-конформера из-за электростатического отталкивания карбонильного атома кисло-

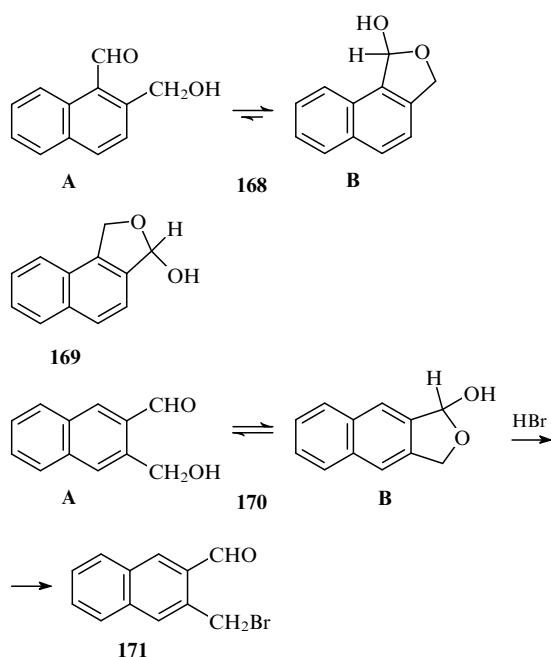
**Таблица 12.** Геометрические параметры внутримолекулярной водородной связи в производных нафталяльдегида **20**, **162a** и **162b**.

Соединение	<i>d</i> , Å			Угол O–H...O, град	Ссылки
	O...O	O–H	H...O		
20	2.567	1.070	1.59	148.9	161
162a	2.55	0.73	1.89	150.4	162
162b	2.54	1.03	1.71	134.7	162

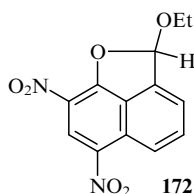
рода и атомов кислорода заместителя в положении 3. Возможно, по этой же причине в 2,3-нафтодальдегиде (**167**) одна группа CHO находится в *E*-конформации, в то время как другая — в *Z*-форме.¹⁷³

7. Кольчато-цепная таутомерия

Если по соседству с альдегидной группой в молекуле нафталяльдегида присутствует OH-, NH- или SH-содержащий заместитель, то возможна кольчато-цепная таутомерия как результат внутримолекулярного нуклеофильного присоединения атомов O, N или S этого заместителя к карбонильной группе. Примером таких соединений может служить 1,8-нафталальдегидная кислота, существующая в обычных условиях в нафтопирановой форме **127**. Аналогично 2-гидроксиметил-1-нафталальдегид (**168**) как в растворе, так и в твердом состоянии находится в циклической форме **B**, а 1-гидроксиметил-2-нафталальдегид — в форме **169**.⁹¹ Кристаллический 3-гидроксиметил-2-нафталальдегид (**170**) также существует в циклической форме **B** (отсутствие полосы $\nu_{C=O}$ в ИК-спектре), но в $CDCl_3$ между его таутомерами **A** и **B** устанавливается равновесие, в котором преобладает ациклическая форма **A** (77%). В этой форме альдегид **170** и вступает в реакции, о чем свидетельствует образование 3-бромметилпроизводного **171** при обработке соединения **170** бромистоводородной кислотой.⁹¹

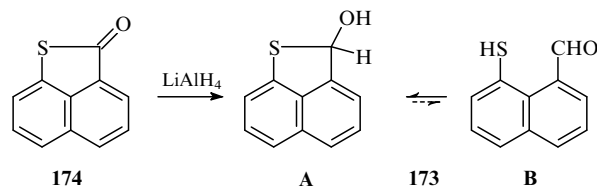


8-Гидрокси-1-нафталальдегид (**131**) и его производные, содержащие донорные заместители в нафталиновом ядре, не склонны к переходу в циклическую форму в нейтральной или кислой среде, хотя наличие небольших количеств такой формы в растворе не исключается.⁷ 8-Гидрокси-5,7-динитро-1-нафталальдегид при нагревании в этаноле образует циклический ацеталь **172**.¹²⁸

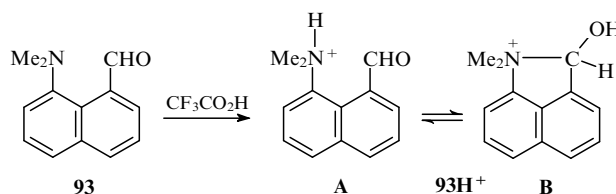


8-Меркапто-1-нафталальдегид (**173**), полученный восстановлением 2-оксо-2*H*-нафто[1,8-*b,c*]тиофена (**174**) алюмогид-

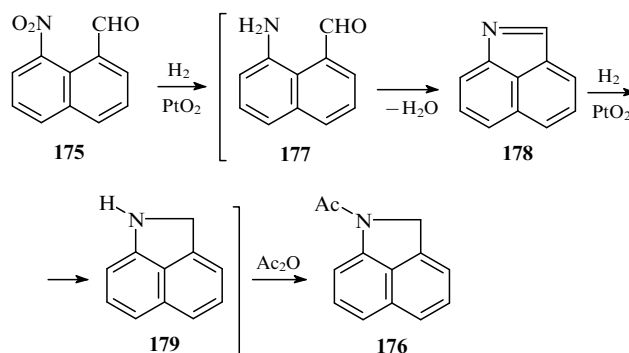
ридом лития или дибораном и отличающийся невысокой устойчивостью, существует исключительно в циклической форме **A**.¹⁷⁴



Выше (см. раздел III.6) уже говорилось об отчетливо выраженном притяжении заместителей в 8-диметиламино-1-нафталальдегиде (**93**). При обработке кислотами этот альдегид частично циклизуется, причем обе формы гидрата **93H⁺** — **A** и **B** — хорошо проявляются в спектре ЯМР 1H .⁷⁶



Продуктом каталитического восстановления 8-нитро-1-нафталальдегида (**175**) после обработки реакционной смеси уксусным ангидридом оказался 1-ацетил-1,2-дигидробензо[*c,d*]индол (**176**).¹⁷⁵ Очевидно, образующийся вначале *перу*-аминонафталальдегид **177** сразу циклизуется, давая соединение **178**, которое подвергается дальнейшему гидрированию в неустойчивый бензоиндолин **179**; последний может быть выделен лишь в виде более стабильного ацетилированного производного **176**.



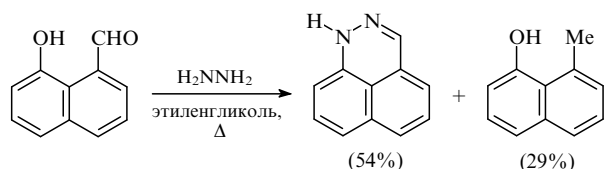
IV. Реакции

Нафталальдегиды вступают во все реакции, характерные для ароматических альдегидов. Кроме того, *перу*-замещенным α -нафталальдегидам свойственны специфические превращения, в основном реакции циклизации, вызванные близостью *перу*-заместителей. Описано образование в данном ряду тиосемикарбазонов,⁴⁴ 2,4-динитрофенилгидразонов,⁶⁸ оксимов (которые затем превращали в нитрилы),^{68, 176, 177} а также азометинов,⁶⁸ включая полидентатные лиганды на основе 1,1'-бинафтильных диальдегидов типа **103a,b**.^{81, 111, 178, 179} Восстановление нафталальдегидов комплексными гидридами металлов приводит к первичным спиртам,^{65, 69, 70, 180} использование тритида лития и триметоксибортрида лития в этой реакции позволило получить спирты, меченные тритием.¹⁸¹ При восстановлении 2-нафталальдегида системой $TiCl_4 - Bu_4N^+I^-$ образуется 1,2-бинафтилэтандиол.¹⁸² Разработано энантиоселективное присоединение диэтилцинка¹⁸³ и других металлоорганических соединений¹⁸⁴ к 2-нафталальдегиду с участием

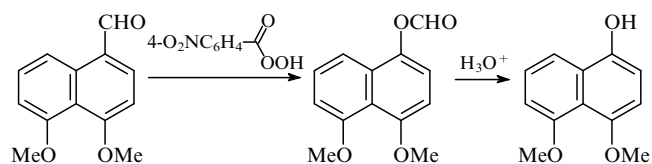
хиральных катализаторов или входящих в субстрат вспомогательных групп; для других нафталальдегидов реакции подобного типа описаны в работах^{58,185}. Нафталальдегиды дают продукты конденсации с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, — малоновым эфиром,^{122,186} малондинитрилом,^{186–188} циануксусным¹⁸⁶ и другими сложными эфирами карбоновых кислот,⁸⁹ бензилцианидами,^{52,187} γ -пиколином,⁹⁸ барбитуровой кислотой,¹⁸⁹ тринитротолуолом⁶⁰ и т.д.

Примером реакций окисления нафталальдегидов может служить превращение 4,8-дифтор-1-нафталальдегида в соответствующую нафталинкарбоновую кислоту под действием KMnO_4 или реактива Джонса.¹¹⁸ В качестве окислителя можно использовать соль Анджели (триоксодинитрат натрия, $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$); в этом случае реакция протекает по весьма сложному механизму, включающему [2 + 2]-циклоприсоединение между связью $\text{N}=\text{N}$ окислителя и группой $\text{C}=\text{O}$ альдегида.¹⁹⁰ Более мягкие реагенты способны окислять другие группы, не затрагивая альдегидную. Например, госсипол при действии водного раствора FeCl_3 превращается в госсиполон **162b** (выход 47–69%).¹⁹¹

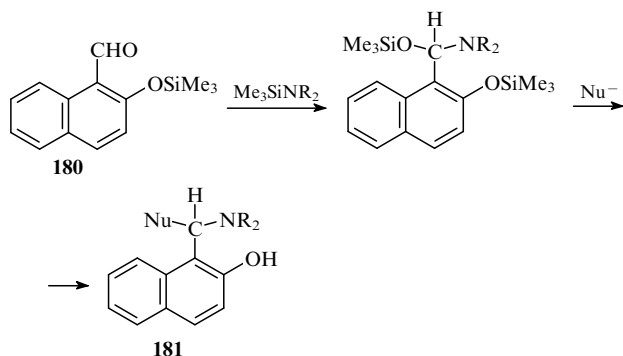
Попытки получить гидразоны обработкой нафталальдегидов гидразином часто оказывались неудачными и завершались выделением соответствующего азина.^{68,192} Тем не менее образование гидразонов *in situ* было использовано для превращения нафталальдегидов в метилнафталины (по Кижнеру – Вольфу^{44,52}) и в *peri*-гетероциклические соединения.¹⁷⁶



Синтезированы *n*-толуолсульфонилгидразоны α -нафталальдегидов, из которых под действием щелочи получали нафтилдiazометаны.^{96,97} Нафталальдегиды вступают в реакцию Байера – Виллигера, в результате формильная группа замещается на гидроксильную.⁵³ Примеры подобных превращений приведены также в работах^{55,56,117}.

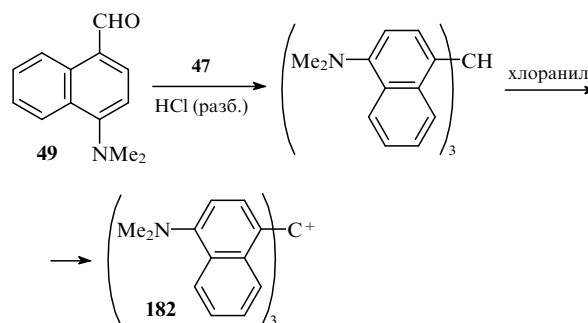


Тандемная реакция 2-триметилсилилокси-1-нафталальдегида (**180**) с различными триметилсилилдиалкиламидами и нуклеофилами приводит к образованию нафтолов **181**.¹⁹³

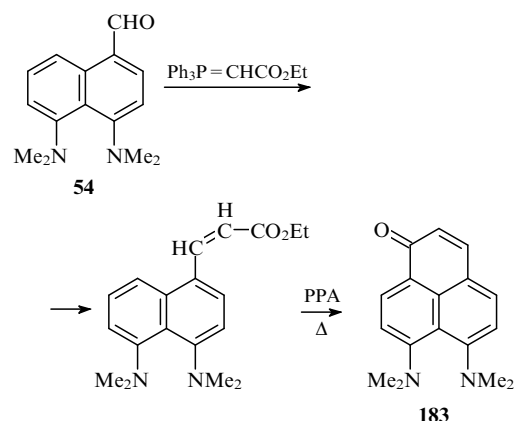


$\text{Nu} = \text{Me}, \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{AlkC}\equiv\text{C}; \text{R} = \text{Alk}.$

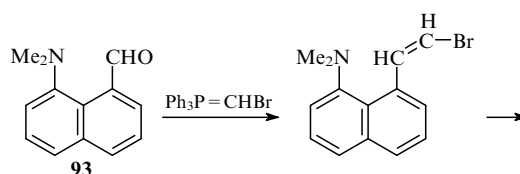
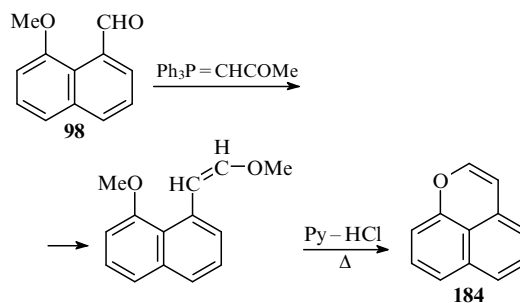
В условиях кислотного катализа нафталальдегиды реагируют с ароматическими CH -нуклеофилами, например ариламинами. Эта реакция использована, в частности, для получения красителя «Виктория голубой» (**182**) из 4-диметиламино-1-нафталальдегида (**49**) и 1-диметиламинонафталина (**47**).⁹⁰

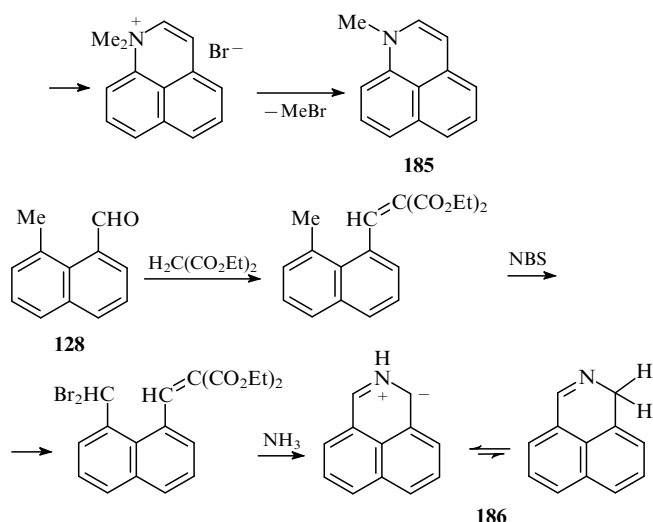


Немало работ посвящено введению нафталальдегидов в реакции Виттига^{75,77,78,107,160,194} и Виттига – Хорнера.^{133,195} Образующиеся при этом алкены обычно использовали для последующих циклизаций, включая синтез природных соединений,¹⁹⁶ биологически активных веществ¹³³ и синтетических предшественников фуллерена.¹⁹⁷ Получение 6,7-бис(диметиламино)феналенона (**183**),¹⁸⁶ нафто[1,8-*b,c*]пирана (**184**)⁷⁸ (см. также модификацию этого синтеза¹⁹⁸), 1-метилбензо[*d,e*]хинолина (**185**)¹⁶⁰ и бензо[*d,e*]изохинолина (**186**)¹²² — лишь несколько примеров подобных превращений. Аналогичный подход использован для синтеза линейных и угловых нафтофуранов и бензокумаринов.⁷⁷

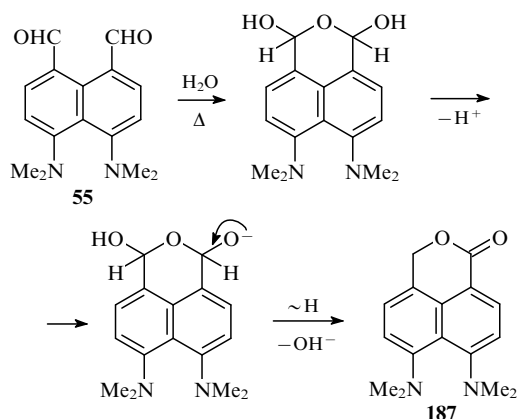


PPA — полифосфорная кислота.



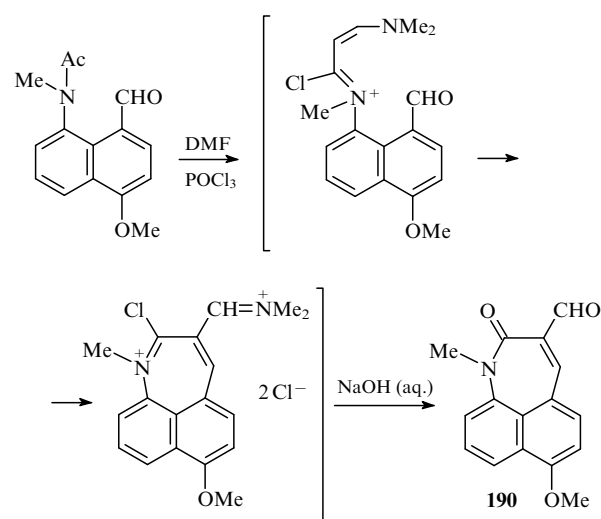
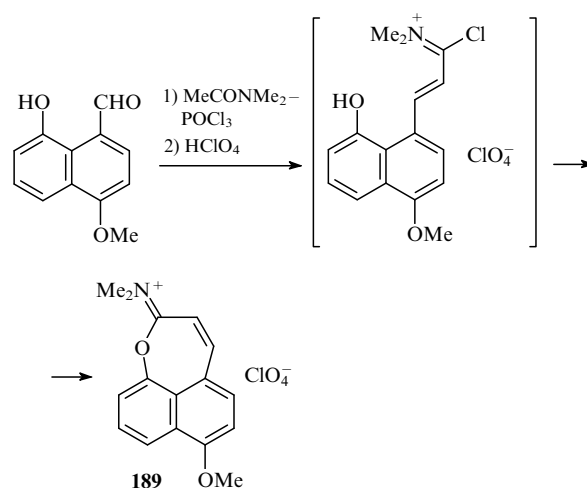
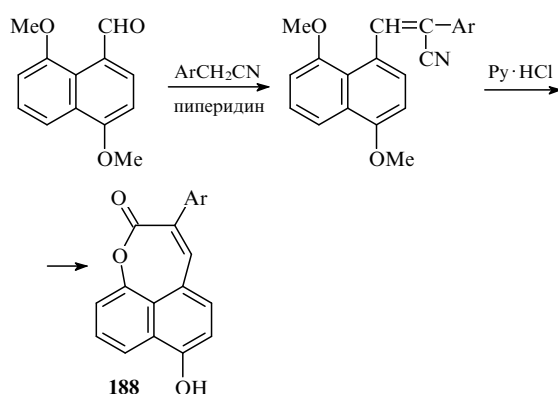


Полученный из «протонной губки» *перу*-дигальдегид **55** при кипячении в воде претерпевает внутримолекулярную реакцию Каннищаро с образованием 6,7-бис(диметиламино)нафто[1,8-*c,d*]пиран-1-она (**187**).⁶⁸ Интересно, что, в отличие от классической процедуры, в данном случае применение щелочи не требуется. По-видимому, необходимая щелочность среды обеспечивается за счет высокой основности самой «протонной губки».



В аналогичную реакцию вступает и нафталин-1,8-дикарбальдегид — с той лишь разницей, что в этом случае необходимо добавление щелочи.¹⁹⁹

Как показали Буу-Хой с соавт.,¹⁸⁷ а позднее Межеричкий с соавт.,^{7, 71, 200} на основе *перу*-гидрокси- и *перу*-аминонафталальдегидов возможна надстройка семичленных гетероциклов с образованием производных нафто[1,8-*b,c*]оксепина и нафто[1,8-*b,c*]азепина **188**–**190**.



В ряде работ для проведения реакций гетероциклизации использовали 2-гидрокси-1-нафталальдегиды.^{188, 201}

* * *

Материал, представленный в этом обзоре, свидетельствует о том, что нафталальдегиды играют весьма существенную роль в химии нафталина. Они служат важными исходными реагентами для получения сложных органических соединений, включая биологически активные и природные вещества. С использованием замещенных нафталальдегидов исследуют эффекты *перу*-взаимодействий, в частности, моделируют переходное состояние реакций нуклеофильного присоединения к карбонильной группе. Это способствует пониманию работы ферментов в живых организмах. Изучение реакций прямого формилирования производных нафталина имеет не только большое препаративное значение, но и позволяет глубже понять факторы, определяющие реакционную способность полиядерных аренов. Несомненно, исследования во всех этих направлениях в ближайшие годы будут интенсивно развиваться и углубляться.

Обзор написан при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-32080).

Литература

1. S.Patai. *The Chemistry of the Carbonyl Group*. Wiley, London, 1966
2. J.Falbe. *Methoden der Organischen Chemie. (Houben-Weyl). Bd. E3*. Thieme, Stuttgart, 1983
3. J.March. *Advanced Organic Chemistry. (4th Ed.)*. Wiley, New York, 1992
4. V.Balasubramaniyan. *Chem. Rev.*, **66**, 567 (1966)
5. J.C.Gallucci, D.J.Hart, D.G.J.Young. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **54**, 73 (1998)
6. J.O'Leary, P.C.Bell, J.D.Wallis, W.B.Schweizer. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 133 (2001)
7. V.V.Mezheritskii, V.V.Tkachenko. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **51**, 1 (1990)
8. D.L.Van Jagt, L.M.Deck, R.E.Royer. *Curr. Med. Chem.*, **7**, 479 (2000)
9. Н.Доналдсон. В кн. *Химия и технология соединений нафталинового ряда*. Госхимиздат, Москва, 1963. С. 531
10. In *Elsevier's Encyclopedia of Organic Chemistry. Carbocyclic Condensed Compounds. Vol. 12B*. (Eds E.Josephy, F.Radt). Elsevier, New York, 1950. P. 2189
11. R.C.Larock. In *Comprehensive Organic Transformations: a Guide to Functional Group Preparations. (2-nd Ed.)*. Wiley, New York, 1999, P. 1197
12. L.E.Hinkel, E.E.Ajing, J.H.Beynon. *J. Chem. Soc.*, 339 (1936)
13. R.Robinson, H.W.Thompson. *J. Chem. Soc.*, 2016 (1932)
14. R.Adams, I.Levine. *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2373 (1923)
15. A.Kreutzberger. *Arch. Pharm.*, **304**, 362 (1971)
16. R.C.Fuson, E.C.Horning, M.L.Ward, S.P.Powland, J.L.Marsh. *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 30 (1942)
17. F.M.Aslam, P.H.Gore, M.Jehangir. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 892 (1972)
18. A.Rieche, H.Gross, E.Hoef. *Chem. Ber.*, **93**, 88 (1960)
19. В.И.Минкин, Г.Н.Дорофеев. *Успехи химии*, **29**, 1301 (1960)
20. A.G.Martinez, R.M.Alvarez, J.O.Barcina, S.M.Cerero, E.T.Vilar, A.G.Fraile, M.Hanack, L.R.Subramanian. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1571 (1990)
21. L.F.Fieser, J.E.Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1666 (1942)
22. G.Saint-Ruf, N.P.Buu-Hoi, P.Jacquignon. *J. Chem. Soc.*, 48 (1958)
23. S.Paul, M.Gupta, R.Gupta. *Synlett*, 1115 (2000)
24. J.Dewar, H.O.Jones. *J. Chem. Soc.*, **85**, 212 (1904)
25. Пат. 2485237 США; *Chem. Abstr.*, **44**, 2027 (1950)
26. G.A.Olah, S.J.Kuhn. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2380 (1960)
27. G.A.Olah, L.Ohannesian, M.Arvanaghi. *Chem. Rev.*, **87**, 671 (1987)
28. M.Tanaka, Y.Souma. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1551 (1991)
29. M.Tanaka, M.Fujiwara, H.Ando, Y.Souma. *Chem. Commun.*, 159 (1996)
30. M.Tanaka, M.Fujiwara, Q.Xu, Y.Souma, H.Ando, K.K.Laali. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5100 (1997)
31. W.Kantlehner, M.Vettel, A.Gissel, E.Hang, G.Ziegler, M.Ciesielski, O.Scherr, R.Naas. *J. Prakt. Chem.*, **342**, 297 (2000)
32. L.Gattermann, W.Berchelman. *Chem. Ber.*, **31**, 1765 (1898)
33. L.Gattermann, Th.Horlacher. *Chem. Ber.*, **32**, 284 (1899)
34. В кн. *Синтезы органических препаратов. Т. 3*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1952. С. 365
35. H.Gross, A.Rieche, G.Matthey. *Chem. Ber.*, **96**, 308 (1963)
36. C.F.H.Allen, G.W.Leubner. *Org. Synth. Coll.*, **4**, 866 (1963)
37. Пат. 519444 Германия; *Chem. Abstr.*, **25**, 2734 (1931)
38. В кн. *Препаративная органическая химия*. ГНТИ хим. лит., Москва, 1959. С. 326
39. N.U.Hofslokk, L.Skattebol. *Acta Chem. Scand.*, **53**, 258 (1999)
40. C.T.Morgan, D.C.Vining. *J. Chem. Soc.*, **119**, 177 (1921)
41. L.Gattermann. *Annalen*, **357**, 313 (1907)
42. Н.Г.Трегуб, А.П.Князев, В.В.Межеричкий. *Журн. орг. химии*, **26**, 168 (1990)
43. R.Adams, E.Montgomery. *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 1518 (1924)
44. N.P.Buu-Hoi, D.Lavit. *J. Chem. Soc.*, 2776 (1955)
45. N.P.Buu-Hoi, N.Noan, M.R.Knenissi. *J. Chem. Soc.*, 2307 (1951)
46. L.Gattermann. *Annalen*, **357**, 367 (1907)
47. В кн. *Синтезы органических препаратов. Т. 3*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1952. С. 74
48. N.P.Buu-Hoi, D.Lavit, J.Collard. *J. Org. Chem.*, **23**, 542 (1958)
49. W.J.Traynelis, J.J.Miskel, J.K.Sowa. *J. Org. Chem.*, **22**, 1269 (1957)
50. N.P.Buu-Hoi, D.Lavit. *J. Org. Chem.*, **22**, 912 (1957)
51. N.P.Buu-Hoi, D.Lavit. *J. Org. Chem.*, **21**, 21 (1956)
52. N.P.Buu-Hoi, D.Lavit. *J. Chem. Soc.*, 2412 (1956)
53. K.A.Parker, T.Iqbal. *J. Org. Chem.*, **45**, 1149 (1980)
54. N.P.Buu-Hoi, D.Lavit. *J. Chem. Soc.*, 1743 (1956)
55. L.Syper, K.Mlochowski, K.Kloc. *Tetrahedron*, **39**, 781 (1983)
56. R.L.Hannan, R.B.Barber, H.Rapoport. *J. Org. Chem.*, **44**, 2153 (1979)
57. A.Terada, Y.Tanoue, A.Hatada, H.Sakamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 205 (1987)
58. A.Terada, Y.Tanoue, A.Hatada, H.Sakamoto. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 987 (1983)
59. В.Л.Новиков, Н.Н.Баланева, А.М.Моисеев, Г.Б.Еляков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1901 (1992)
60. N.P.Buu-Hoi, N.Noan, D.Lavit. *J. Chem. Soc.*, 485 (1953)
61. P.C.Meltzer, P.H.Bickford, G.J.Lambert. *J. Org. Chem.*, **50**, 3121 (1985)
62. A.Mamade, P.Herlihy, J.Quick, R.P.Duffley, M.Burgos, A.P.Hoffer. *Experientia*, **39**, 1276 (1983)
63. A.I.Meyers, J.J.Willemsen. *Tetrahedron*, **54**, 10493 (1998)
64. A.Vilsmaier, A.Naack. *Chem. Ber.*, **60**, 119 (1927)
65. О.В.Виноградова, Е.А.Филатова, Н.В.Висторобский, А.Ф.Пожарский. В кн. *Тез. докл. II Международной конференции молодых ученых по актуальным тенденциям в органическом синтезе на пороге новой эры*. С.-Петербург, 1999. С. 189
66. Пат. 607908 Англия; *Chem. Abstr.*, **43**, 2232 (1949)
67. N.P.Buu-Hoi, P.Jacquignon, C.T.Long. *J. Chem. Soc.*, 505 (1957)
68. Н.В.Висторобский, А.Ф.Пожарский. *Журн. орг. химии*, **25**, 2154 (1989)
69. Н.В.Висторобский, О.В.Виноградова, А.Ф.Пожарский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 348 (1997)
70. А.Ф.Пожарский, Н.В.Висторобский, М.И.Руднев, А.И.Чернышев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2039 (1996)
71. В.В.Межеричкий, Л.Г.Миняева. *Журн. орг. химии*, **22**, 2394 (1986)
72. В.В.Межеричкий, Д.М.Елисевиц, Г.Н.Дорофеев. *Журн. орг. химии*, **17**, 2444 (1981)
73. Е.А.Филатова. Дис. канд. хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 2001
74. А.Ф.Пожарский, Е.А.Филатова, Н.В.Висторобский, И.В.Боровлев. *Химия гетероцикл. соединений*, 365 (1999)
75. A.J.Kirby, F.O'Carroll. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 649 (1994)
76. A.J.Kirby, J.M.Percy. *Tetrahedron*, **44**, 6903 (1988)
77. N.S.Narasimhan, R.S.Mali. *Tetrahedron*, **31**, 1005 (1975)
78. N.S.Narasimhan, R.S.Mali. *Synthesis*, 796 (1975)
79. D.A.Shirley, C.F.Cheng. *J. Organomet. Chem.*, **20**, 251 (1969)
80. G.A.Kraus, J.Kim. *J. Org. Chem.*, **67**, 2358 (2002)
81. H.Brunner, H.Schiessling. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **103**, 119 (1994)
82. J.Clayden, C.S.Frampton, C.McCarthy, N.Westlund. *Tetrahedron*, **55**, 14161 (1999)
83. G.A.Olah, G.K.S.Prakash, M.Arvanaghi. *Synthesis*, 228 (1984)
84. G.A.Olah, M.Arvanaghi. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 878 (1981)
85. G.A.Olah, L.Ohannesian, M.Arvanaghi. *J. Org. Chem.*, **49**, 3856 (1984)
86. D.Comins, A.I.Meyers. *Synthesis*, 403 (1978)
87. M.Niestroj, W.P.Neumann. *Chem. Ber.*, **129**, 45 (1996)
88. C.Tard, H.Lapin, A.Horeau. *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **246**, 3644 (1958)
89. K.Goto, T.Kubo, K.Yamamoto, K.Nakasuji, K.Sato, D.Shiomi, T.Takui, M.Kubota, T.Kobayashi, K.Yakusi, J.Quyang. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1619 (1999)
90. S.G.R.Guinot, J.D.Hepworth, M.Wainwright. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 297 (1998)
91. J.G.Smith, P.W.Dibble, R.E.Sandborn. *J. Org. Chem.*, **51**, 3762 (1986)
92. T.Drakenberg, J.Sandstrom, J.Seita. *Org. Magn. Reson.*, **11**, 246 (1978)

93. B.H.Lipshutz, S.S.Pfeiffer, W.Christman. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 7889 (1999)
94. X.Yin, X.Wei, Z.Zong, Q.Lin. *Meitan Zhuanhua*, **24**, 93 (2001); *Chem. Abstr.*, **135**, 154326 (2001)
95. D.Berry, D.C.C.Smith. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 699 (1972)
96. R.J.Bailey, P.J.Card, H.Shechter. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6096 (1983)
97. M.J.Fritz, E.L.Ramos, M.S.Platz. *J. Org. Chem.*, **50**, 3522 (1985)
98. Пат. 1138328 Европа; *Chem. Abstr.*, **135**, 272763 (2001)
99. T.Matsushita, K.Ebitani, K.Kaneda. *Chem. Commun.*, 265 (1999)
100. K.Ishihara, H.Kirihara, H.Yamamoto. *J. Org. Chem.*, **62**, 5664 (1997)
101. Пат. 06135879 Япония; *Chem. Abstr.*, **121**, 179275 (1994)
102. Пат. 08143503 Япония; *Chem. Abstr.*, **125**, 142304 (1996)
103. Пат. 09316019 Япония; *Chem. Abstr.*, **128**, 48066 (1997)
104. J.Santamaria, R.Irondi. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 4291 (1991)
105. K.C.Nicolaou, P.S.Baran, Y.-L.Zhong. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3183 (2001)
106. Пат. 03227951 Япония; *Chem. Abstr.*, **116**, 58959 (1992)
107. J.K.Stille, R.T.Foster. *J. Org. Chem.*, **28**, 2703 (1963)
108. S.Hauptmann, P.Hunger, A.Blaskovits. *J. Prakt. Chem.*, **37**, 72 (1968)
109. J.B.Shoesmith, H.Rubli. *J. Chem. Soc.*, 3241 (1926)
110. J.S.Cha, H.C.Brown. *J. Org. Chem.*, **58**, 4732 (1993)
111. H.Brunner, J.Goldbrunner. *Chem. Ber.*, **122**, 2005 (1989)
112. J.S.Cha, J.M.Kim, J.H.Chun, O.O.Kwon, S.Y.Kwon, S.W.Han. *Org. Prep. Proced. Int.*, **31**, 204 (1999)
113. J.S.Cha, J.M.Kim, J.H.Chun, S.Y.Kwon, J.C.Lee. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **19**, 730 (1998)
114. J.S.Cha, J.M.Kim, J.H.Chun, S.Y.Kwon, S.D.Cho. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **19**, 1301 (1998)
115. J.S.Cha, M.J.Kim, J.M.Kim, O.O.Kwon, J.H.Chun, S.D.Cho. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **19**, 724 (1998)
116. J.S.Cha, S.E.Lee, H.S.Lee. *Org. Prep. Proced. Int.*, **24**, 331 (1992)
117. S.V.Kolotuchin, A.I.Meyers. *J. Org. Chem.*, **64**, 7921 (1999)
118. J.R.Tagat, S.W.McCombie, D.V.Nazareno, C.D.Boyle, J.A.Kozlowski, S.Chackalamannil, H.Josieu, Y.Wong, G.Zhou. *J. Org. Chem.*, **67**, 1171 (2002)
119. J.S.Cha, M.S.Yoon. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 3677 (1989)
120. Y.Watanabe, M.Yamashita, T.Mitsudo, M.Igami, Y.Takegami. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2490 (1975)
121. H.Badger, Y.H.Chiang. *Synthesis*, 249 (1976)
122. C.-K.Sha, D.-C.Wang. *Tetrahedron*, **50**, 7495 (1994)
123. W.Ried, H.Bodem, U.Ludwig, H.Neidhardt. *Chem. Ber.*, **91**, 2479 (1958)
124. П.М.Кочергин, Л.С.Блинова, Г.А.Карпов. *Хим.-фармацевт. журн.*, **28**, 63 (1994)
125. W.Ried, H.Bodem. *Chem. Ber.*, **89**, 708 (1956)
126. C.A.Elliger. *Org. Prep. Proced. Int.*, **17**, 419 (1985)
127. T.Horaguchi, T.Abe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2068 (1978)
128. Ю.М.Чунаев, Н.М.Пржиялговская, Л.Н.Курковская, М.А.Гальберштам. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **25**, 278 (1982)
129. M.Periasamy, M.R.Reddy, P.Bharathi. *Synth. Commun.*, **29**, 677 (1999)
130. Y.Misumi, Y.Ishii, M.Hidai. *J. Mol. Catal.*, **78**, 1 (1993)
131. H.-J.Liu, J.M.Nyangulu. *Synth. Commun.*, **19**, 3407 (1989)
132. J.-P.Gourvès, R.Ruzziconi, L.Vilarroig. *J. Org. Chem.*, **66**, 617 (2001)
133. W.M.Owton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2131 (1994)
134. I.M.Hunsberger. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5626 (1950)
135. R.T.O'Connor, P.Von der Haar, E.F.DuPre, L.E.Brown, C.H.Pominski. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2368 (1954)
136. А.Ф.Пожарский, Г.Г.Александров, Н.В.Висторобский. *Журн. орг. химии*, **27**, 1536 (1991)
137. V.L.Frampton, J.D.Edwards, H.R.Henze. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3944 (1948)
138. T.Heinis, S.Chowdhury, P.Kebarle. *Org. Mass Spectrom.*, **28**, 358 (1993)
139. R.H.Martin, N.Defay, F.Geerts-Evrard. *Tetrahedron*, **20**, 1505 (1964)
140. S.Perumal, G.Vasuki, D.A.Wilson, D.W.Boykin. *Magn. Reson. Chem.*, **30**, 320 (1992)
141. J.Niwa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 979 (1977)
142. R.Benassi, D.Iarossi, U.Folli, L.Schenetti, F.Taddei. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 228 (1981)
143. L.Lunazzi, G.Placucci, D.Macciantelli. *Tetrahedron*, **47**, 9125 (1991)
144. J.Seita, T.Drakenberg, J.Sandstrom. *Org. Magn. Reson.*, **11**, 239 (1978)
145. W.B.Smith, D.L.Deavenport, A.M.Ihring. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1959 (1972)
146. Л.В.Метлицкий, А.С.Садыков, А.К.Каримджанов, А.И.Исмаилов, Р.А.Мухамедова, М.Х.Авазходжаев, Ф.Т.Камаев. *Докл. АН СССР*, **218**, 1472 (1974)
147. P.E.Hansen. *Magn. Reson. Chem.*, **31**, 23 (1993)
148. E.A.Corey, J.J.Rohde. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 37 (1997)
149. E.J.Filatova, I.V.Borovlev, A.F.Pozharskii, Z.A.Starikova, N.V.Vistorobskii. *Mendeleev Commun.*, 178 (2000)
150. А.Ф.Пожарский, Е.А.Филатова, И.В.Боровлев, Н.В.Висторобский. *Химия гетероцикл. соединений*, 796 (2001)
151. G.Razniewska-Lazecka, A.Damska, A.Janowski. *Magn. Reson. Chem.*, **24**, 365 (1986)
152. D.Strohl, S.Thomas, E.Kleinpeter, R.Radeglia, J.Brunn. *Monatsh. Chem.*, **123**, 769 (1992)
153. R.I.W.Le Fevre, A.Sundaram. *J. Chem. Soc.*, 4756 (1962)
154. Г.Хибаум, Н.Тютюлков, М.Иванова. *Теорет. эксперим. химия*, **6**, 595 (1970)
155. B.Klabuhn, E.Clausen, H.Goetz. *Tetrahedron*, **29**, 1153 (1973)
156. T.Gramstad. *Acta Chem. Scand.*, **47**, 68 (1993)
157. G.Culbertson, R.Pettit. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 741 (1963)
158. N.M.Somera, L.Do Amaral. *An. Assoc. Bras. Quim.*, **44**, 36 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 256052 (1995)
159. W.R.Fawcett, A.Lasia. *Can. J. Chem.*, **59**, 3256 (1981)
160. D.R.W.Hodgson, A.J.Kirby, N.Feeder. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 949 (1999)
161. W.Maniukiewicz, M.Bukowska-Strzyzewska. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **48**, 1324 (1992)
162. С.А.Талипов, Б.Т.Ибрагимов, К.М.Бекетов, Ш.Ю.Исламбеков, Р.Г.Марданов, А.И.Исмаилов. *Химия природ. соединений*, 814 (1995)
163. С.А.Талипов, Б.Т.Ибрагимов, Г.Н.Тищенко, Т.Ф.Арипов, Г.Б.Назаров, Б.В.Строкопытов, К.М.Поляков. *Кристаллография*, **33**, 384 (1988)
164. В.Т.Ибрагимов, С.А.Талипов, М.Gdaniec. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **8**, 409 (1990)
165. M.Gdaniec, В.Т.Ибрагимов, С.А.Талипов. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **8**, 431 (1990)
166. В.Т.Ибрагимов, С.А.Талипов, Т.Ф.Арипов, А.С.Садиков. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **8**, 323 (1990)
167. J.M.Fernandez, G.Espinosa-Perez. *J. Chem. Cryst.*, **24**, 151 (1994)
168. В.Корпенохофер, J.W.Bats. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **42**, 1612 (1986)
169. S.Nakamura, H.Yasuda, Y.Watanabe, T.Toru. *J. Org. Chem.*, **65**, 8640 (2000)
170. H.-J.Deussen, C.Boutton, N.Thorup, T.Geisler, E.Hendrickx, K.Bechgaard, A.Persoons, T.Bjornholm. *Chem. Eur. J.*, **4**, 240 (1998)
171. J.-P.Buisson, P.Demerseman, N.Platzer. *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 17 (1995)
172. Y.Tachi, S.Nakayama, F.Tani, G.Ueno, Y.Naruta. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **55**, 1351 (1999)
173. D.Britton. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **55**, 978 (1999)
174. D.G.Hawthorne, Q.N.Porter. *Aust. J. Chem.*, **19**, 1909 (1966)
175. G.Spittler. *Monatsh. Chem.*, **90**, 721 (1959)
176. P.H.Lacy, D.C.C.Smith. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 419 (1975)
177. J.S.Yadav, B.V.S.Reddy, C.Madan. *J. Chem. Res. (S)*, 190 (2001)
178. H.Brunner, H.Schiessling. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 125 (1994)
179. H.-C.Zhang, W.-S.Huang, L.Pu. *J. Org. Chem.*, **66**, 481 (2001)

180. А.Ф.Пожарский, Н.В.Висторобский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1016 (1996)
181. E.M.Zippi, H.Anders, H.Morimoto, P.G.Williams. *Synth. Commun.*, **25**, 2685 (1995)
182. T.Tsuritani, S.Ito, H.Shinokubo, K.Oshima. *J. Org. Chem.*, **65**, 5066 (2000)
183. J.Priego, O.G.Mancheño, S.Cabrera, J.C.Carretero. *J. Org. Chem.*, **67**, 1346 (2002)
184. S.Nakamura, H.Yasuda, Y.Watanabe, T.Toru. *Tetrahedron. Lett.*, **41**, 4157 (2000)
185. О.В.Рябцова, А.Ф.Пожарский, В.А.Озерянский, Н.В.Висторобский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 817 (2001)
186. Н.В.Висторобский, А.Ф.Пожарский. *Журн. орг. химии*, **27**, 1543 (1991)
187. N.P.Buu-Hoi, G.Saint-Ruf, J.C.Perche. *J. Chem. Soc. C*, 1327 (1970)
188. A.A.Fadda, M.T.Zeimaty, M.M.Gerges, H.M.Refat, E.R.Biehl. *Heterocycles*, **43**, 23 (1996)
189. B.S.Jursic. *J. Heterocycl. Chem.*, **38**, 655 (2001)
190. L.Torun, T.Mohammad, H.Morrison. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 5279 (1999)
191. R.H.Naas, D.A.Shirley. *J. Org. Chem.*, **30**, 4111 (1965)
192. В.В.Межеричкий, В.В.Ткаченко, О.Н.Жуковская, Д.М.Елисевиц, Г.Н.Дорофеев. *Журн. орг. химии*, **17**, 627 (1981)
193. M.R.Saidi, H.R.Khalaji. *J. Chem. Res. (S)*, 340 (1997)
194. Н.В.Висторобский, А.Ф.Пожарский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2297 (1996)
195. T.Kobayashi, T.Eda, O.Tamura, H.Ishibashi. *J. Org. Chem.*, **67**, 3156 (2002)
196. V.Kesteleyn, L.Van Puyvelde, N.De Kimpe. *J. Org. Chem.*, **64**, 438 (1999)
197. Z.Marcinow, P.W.Rabideau. *J. Org. Chem.*, **65**, 5063 (2000)
198. J.P.Buisson, R.Royer. *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 539 (1988)
199. K.Bowden, A.M.Butt, M.Streater. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 567 (1992)
200. В.В.Межеричкий, В.В.Ткаченко, А.Л.Пикус. *Журн. орг. химии*, **22**, 1487 (1986)
201. Л.Ю.Ухин, В.Н.Комиссаров. *Журн. орг. химии*, **27**, 885 (1991)

NAPHTHALDEHYDES

A.F.Pozharskii

Department of Chemistry, Rostov State University

7, Ul. Zorge, 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7(863)224-5905

The data on methods for the preparation of naphthaldehydes and physicochemical and structural characteristics and the reactivity of these compounds are generalised. The attention is focused on the methods of naphthalene formylation and *peri*-reactions involving the aldehyde group in the α -position. Bibliography — 201 references.

Received 25th October 2002