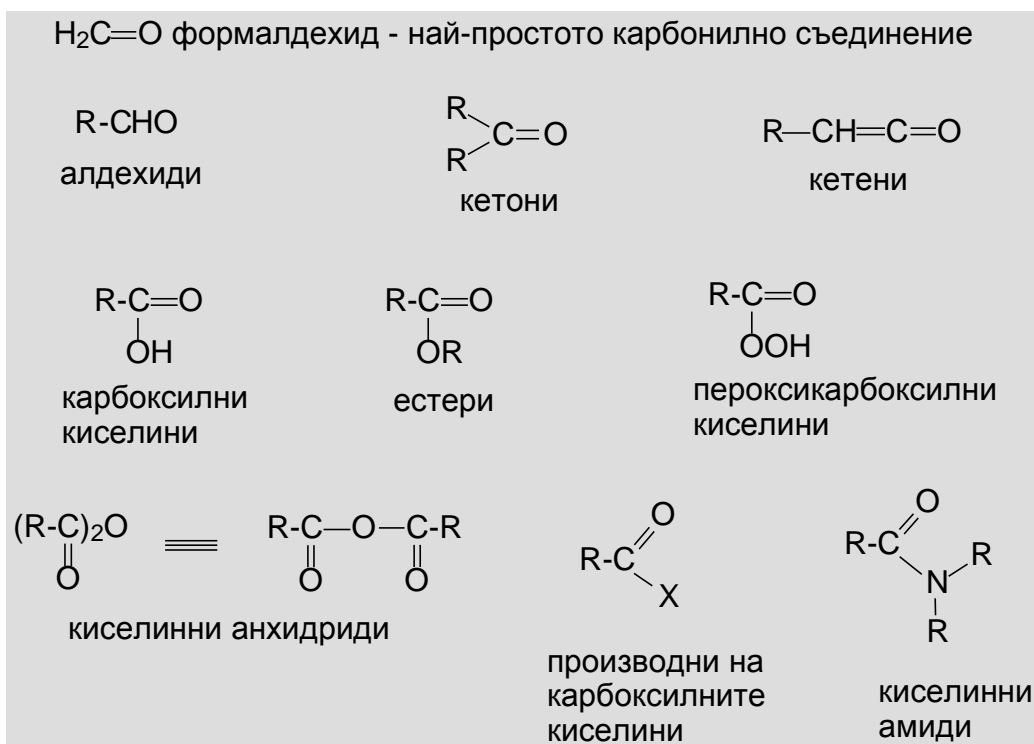
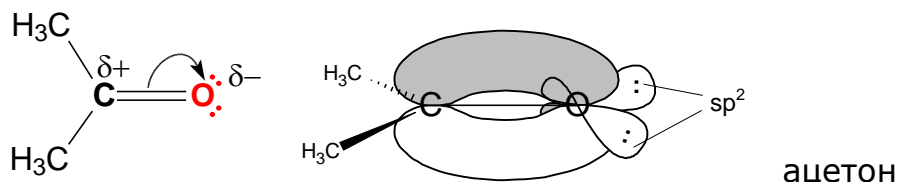


Карбонилни съединения: АЛДЕХИДИ И КЕТОНИ

1. Видове карбонилни съединения:



2. Електронен строеж на карбонилната група: и въглеродният, и кислородният атом са в sp^2 -хибридизация, но π -електронната плътност е значително по-висока при кислородния атом, за разлика от обикновената двойна връзка $\text{C}=\text{C}$ в алкените, при която π -електронната плътност е разпределена равномерно. Освен това във валентния слой на кислорода има две свободни sp^2 -електронни двойки, едната от които често взема участие при химичните взаимодействия на карбонилната група:



Ето защо, докато алкените се атакуват предимно от електрофилни реагенти (вж. електрофилно присъединяване, A_E), то при карбо-

нилната група може да се осъществява както атака на нуклеофил (Nu^-) върху частично-положително заредения въглероден атом, така и на електрофил (E^+), който да се свързва с богатия на електронна плътност кислороден атом.

АЛДЕХИДИ И КЕТОНИ

1. Номенклатура

По IUPAC:

Алдехиди: R-CHO

алкан + -ал

(напр. метанал, етанал, пропанал, бутанал и т. н.)

Ако групата $-\text{CHO}$ е извън главната верига:

циклоалкан (арен) + -карбалдехид

(напр. циклохексанкарбалдехид, бензенкарбалдехид = бензалдехид и т. н.)

Кетони: $\text{R}_2\text{C=O}$

алкан + -он

(напр. пропанон, бутанон, 2-пентанон, 3-пентанон, 1-фенилетанон и т. н.)

Тривиални наименования на алдехидите — според тривиалното название на киселината, до която се окисляват:

Примери:

HCHO – формалдехид (мравчен алдехид); CH_3CHO – ацеталдехид;

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ – пропионалдехид; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ – бутиралдехид (маслен алдехид); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ – валералдехид; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ – бензалдехид;

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$ – фенилацеталдехид и т. н.

Ненаситени:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ — акролеин (пропенал)

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ — кротонов алдехид (2-бутенал)

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ — канелен алдехид (3-фенилпропенал)

Тривиални наименования на ароматните кетони — **фенони** (според киселинния остатък, свързан с бензолното ядро):

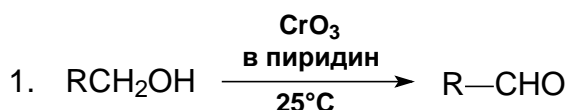
Примери:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ – ацетофенон (*IUPAC*: 1-фенилетанон); $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_3$ – пропиофенон (*IUPAC*: 1-фенилпропанон); $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ – бутирофенон (*IUPAC*: 1-фенилбутанон); $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$ – бензофенон (дифенилкетон) и т. н.
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ – халкон (ненаситен спрегнат ароматен кетон; по *IUPAC*: 1,3-дифенил-2-пропен-1-он)

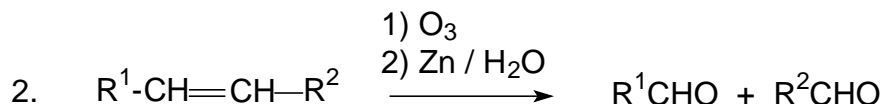
2. ПОЛУЧАВАНЕ

А. Получаване на алдехиди:

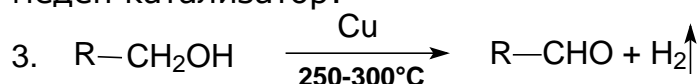
Чрез окисление на първични алкохоли с хромен анхидрид или друг окислител; тук опасността е от по-нататъшно окисление на алдехида до карбоксилна киселина:



Позната от алкени е реакцията *озонолиза*:

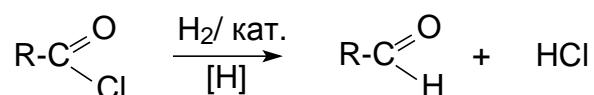


Каталитично дехидрогениране на първични алкохоли над нажежен меден катализатор:

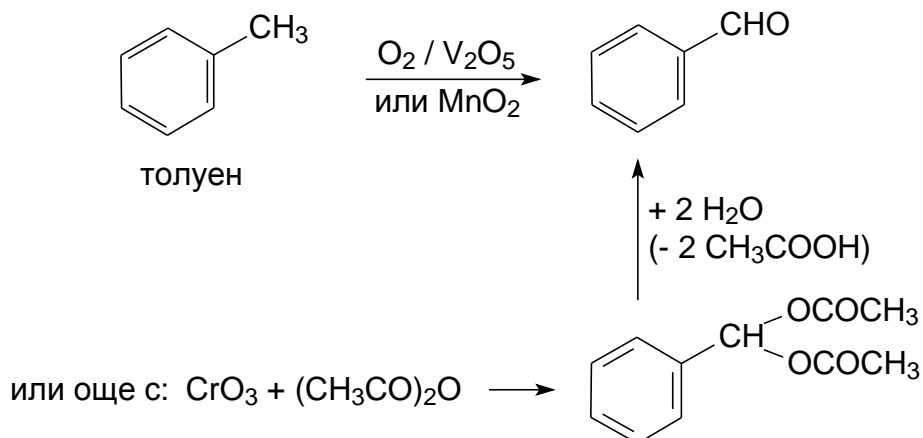


Подобна реакция се извършва с етанола в човешкия организъм с участието на ензима *алкохолдехидрогеназа* — продуктът е ацеталдехид, силна клетъчна отрова.

4. Редукция на киселинни хлориди с водород и катализатор $\text{Pd}-\text{BaSO}_4$ (*Розенмунд*):



5. Получаване на бензалдехид:



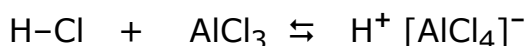
По този начин алдехидната група се блокира и се възпрепятства нейното по-нататъшно окисление от хромения анхидрид до карбоксилна киселина.

6. РЕАКЦИИ НА ПРЯКО ФОРМИЛИРАНЕ В АРОМАТНО ЯДРО

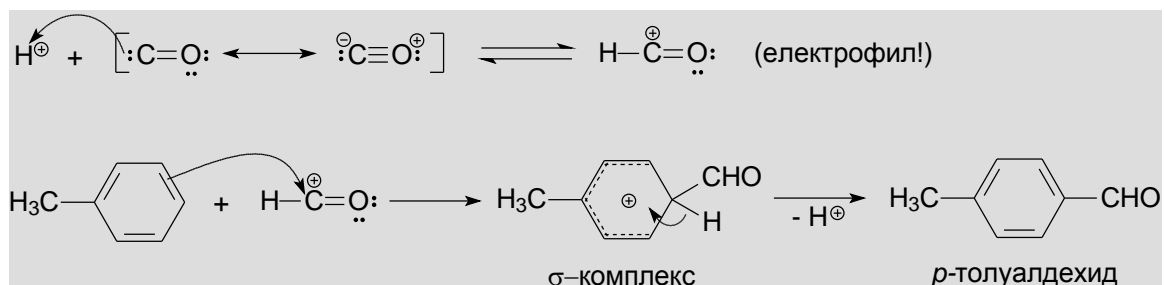
Това са реакции на електрофилно заместване, при които директно се въвежда **формилна група** ($-\text{CH}=\text{O}$) в ароматния пръстен — методи за получаване на ароматни алдехиди.

(а) **Реакция на Гатерман-Кох** (с газообразни CO и HCl в присъствие на безводен AlCl_3 и CuCl):

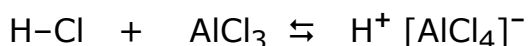
Катализаторът подпомага разкъсването на ковалентната връзка водород-хлор в газовата фаза:



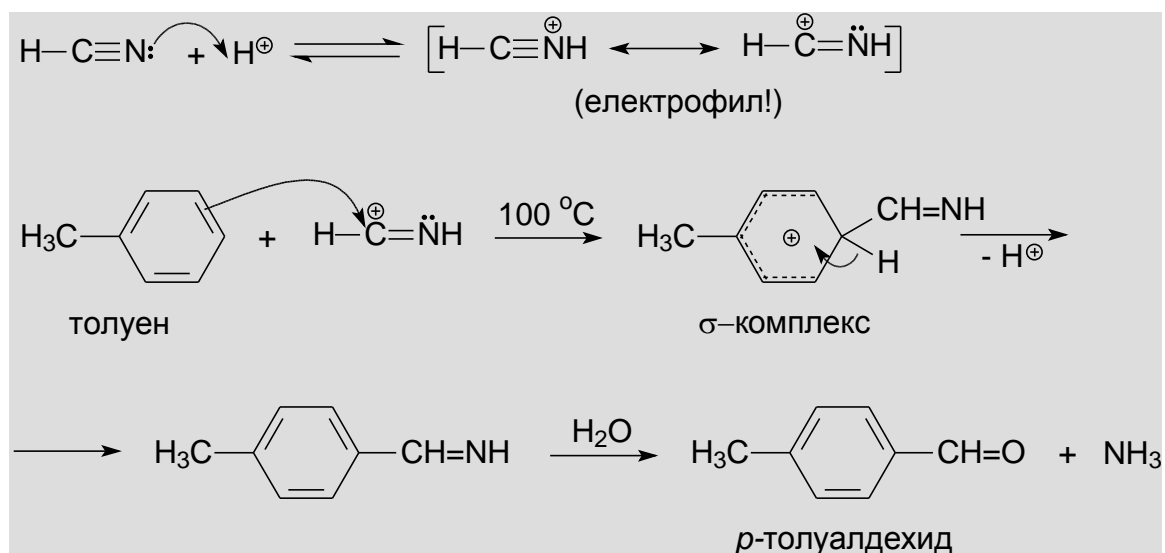
По-нататък следва протониране на въглеродния монооксид и така образуващата се електрофилна частица участва в реакцията S_E с ароматното ядро:



(б) **Реакция на Гатерман** (с газообразни HCN и HCl в присъствие на безводен AlCl_3 или ZnCl_2):

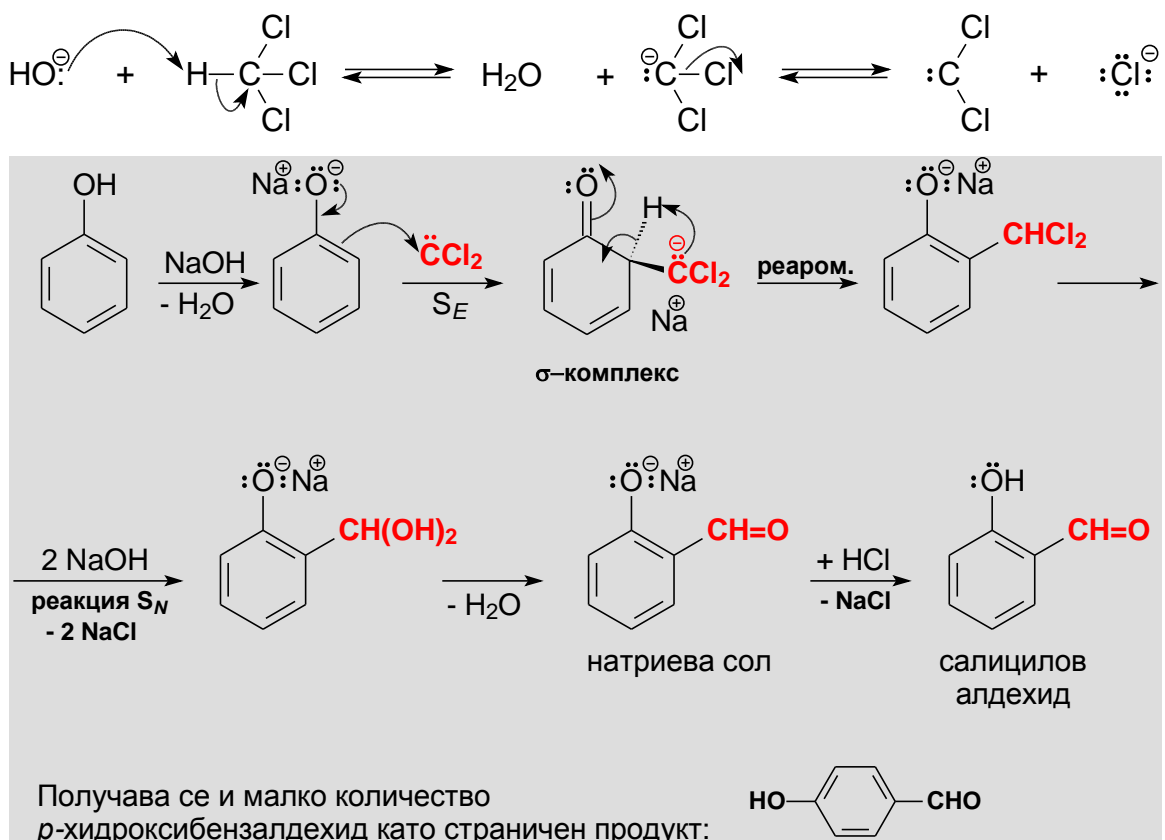


Формилирането на толуен изисква нагряване (100 °C) и налягане:



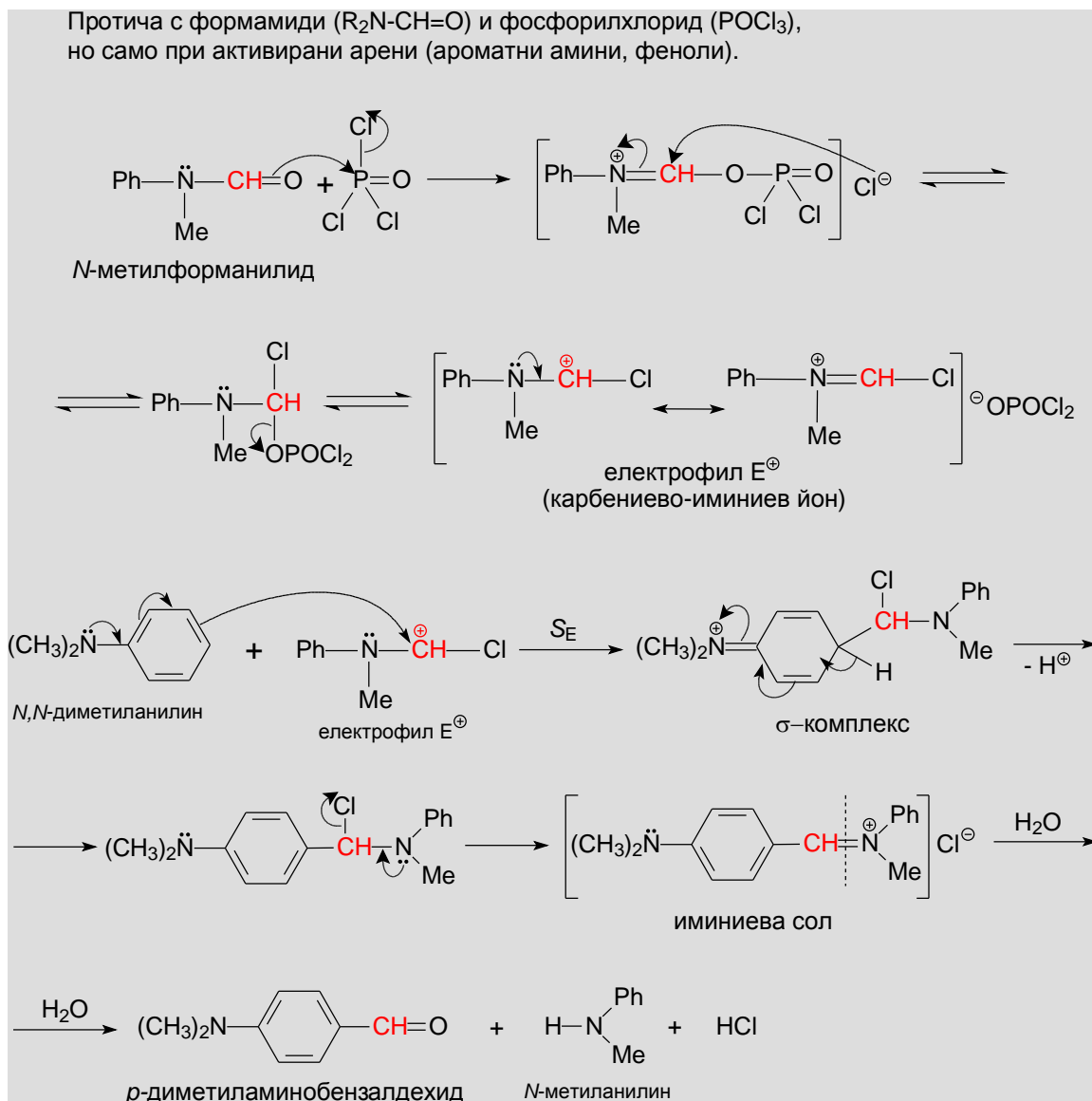
(в) **Реакция на Раймер-Тийман** (от фенол и хлороформ в присъствие на натриева основа):

Първоначално основата отцепва протон от хлороформа, който е слаба СН-киселина поради електроноакцепторния ефект на трите хлорни атома, и полученият по този начин карбанион (:CCl_3^-) губи спонтанно хлориден йон, превръщайки се в твърде реактивоспособния **дихлорокарбен** (:CCl_2):



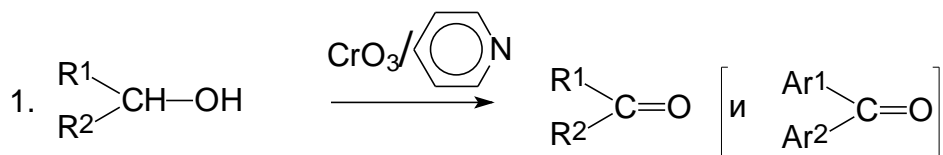
Дихлорокарбенът (въглероден дихлорид — съединение на двува-
лентния въглерод) има непълнен електронен октет около въгле-
родния атом, недостиг на електронна двойка, и поради това се про-
явява като електрофилен реагент, който реагира гладко с активи-
раната ароматна система на фенолатния йон (вж. горната схема).
По-нататък механизъмът включва типичните етапи на електрофилно-
ното заместване, последвани от нуклеофилно заместване на двата
хлорни атома с хидроксилни групи. В последния стадий така обра-
зувалият се хидрат губи молекула вода и се превръща в алдехид.
За възстановяване на фенолната група е необходима неутрализа-
ция с минерална киселина. **Салициловият алдехид** е безцветна
масловидна течност (т. к. 196-197 °С) с характерна миризма на
горчиви бадеми и парлив вкус. Използва се в парфюмени компо-
зиции и за синтез на редица биологичноактивни вещества.

(г) **Реакция на Вилсмайер-Хаак** (формилиране по Вилсмайер):

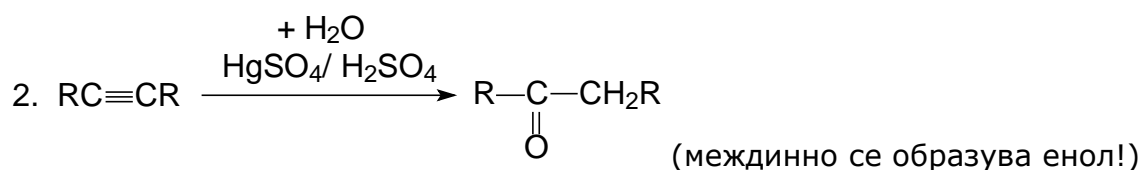


Б. Получаване на кетони:

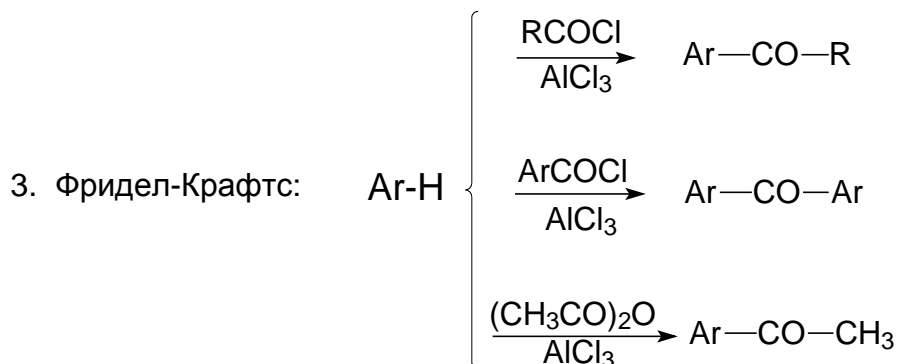
Класическият метод е окисление на вторични алкохоли:



Позната от свойствата на алкини е също реакцията на *Кучеров* — присъединяване на вода към тройна връзка в присъствие на киселина и живачни(II) соли:



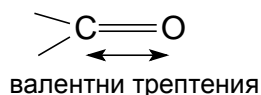
Ацилирането по *Фридел-Крафтс* също е изучавана вече реакция на електрофилно заместване — директно получаване на ароматни кетони:

**3. Физични свойства**

Спектрални свойства:

В инфрачервения спектър — силна ивица на поглъщане за валентното трептене на карбонилната група!

ИЧ-спектри:

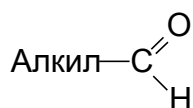


изобщо: $1900-1550 \text{ cm}^{-1}$

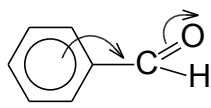
най-често: $1650-1850 \text{ cm}^{-1}$

Влияние на спрежението — понижава честотата на валентното трептене, защото повишава поляризацията на двойната връзка:

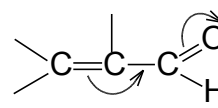
Алдехиди



$$\nu_{\text{C=O}} \ 1725 \text{ cm}^{-1}$$



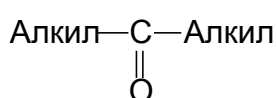
$$\nu_{\text{C=O}} \ 1700 \text{ cm}^{-1}$$



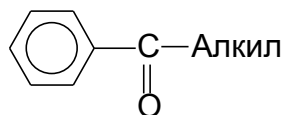
$$\nu_{\text{C=O}} \ 1685 \text{ cm}^{-1}$$

Кетони

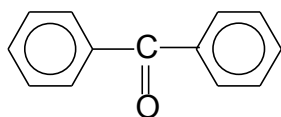
(-10 cm^{-1} спрямо ивиците за -CH=O)



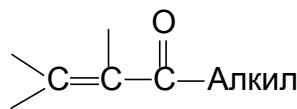
$$\nu_{\text{C=O}} \ 1715 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{C=O}} \ 1690 \text{ cm}^{-1}$$

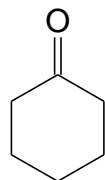


$$\nu_{\text{C=O}} \ 1665 \text{ cm}^{-1}$$

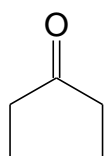


$$\nu_{\text{C=O}} \ 1675 \text{ cm}^{-1}$$

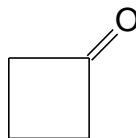
Влияние на големината на пръстена — колкото по-малък е пръстенът, толкова по-висока е честотата, съотв. вълновото число:



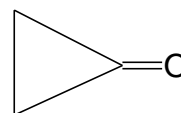
$$1715$$



$$1745$$



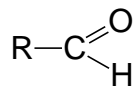
$$1780$$



$$1831 \text{ cm}^{-1}$$

^1H -ЯМР-Спектри:

Алдехидите дават характерен сигнал за един протон (-CH=O) в слабото поле; в тази област рядко има други резонансни сигнали.



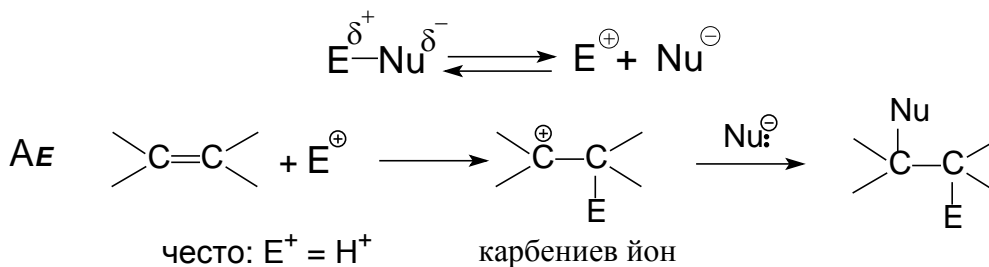
$$\delta = 9,5-10,0 \text{ м. ч.}$$

Кетоните дават сигнали за протоните в α -положение спрямо кетогрупата (напр. -COCH₃), които са отместени към по-слабото поле с 1-2 м.ч.; например сигналът на метиловата група в ацетофенона ($\delta = 2,55$ м.ч., 3H) е силно отместен в сравнение с този на етилбензена ($\delta = 1,24$ м.ч., 3H).

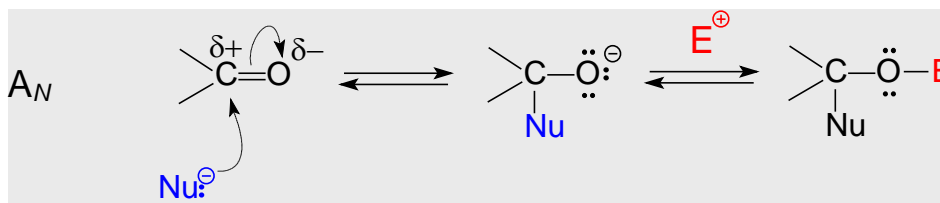
4. Химични свойства

Реакционна способност: за разлика от алкените, алдехидите и кетоните най-често участвуват в реакции на нуклеофилно присъединяване (A_N).

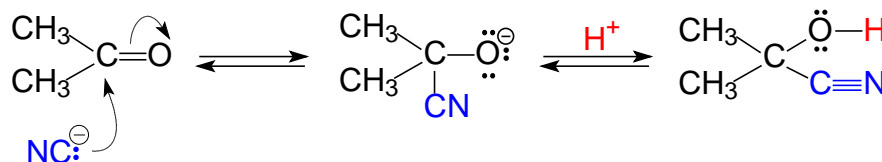
Електрофилно присъединяване (при алкени):



Нуклеофилно присъединяване (при карбонилни съединения):



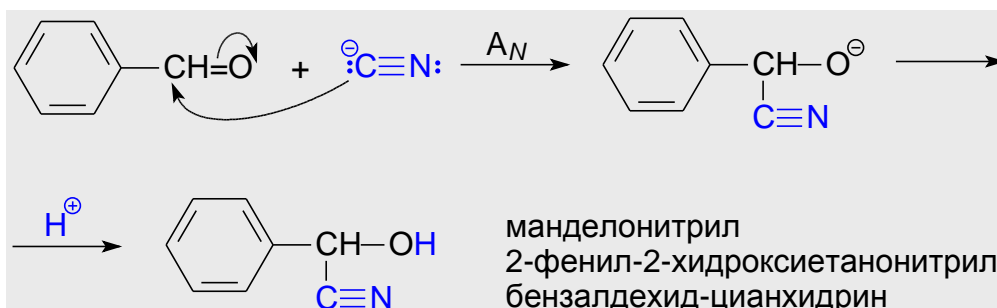
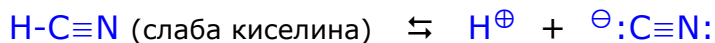
Пример — присъединяването на циановодород:



(вж. също: етинилране на ацетон с $Na^{+-}:C\equiv CH$)

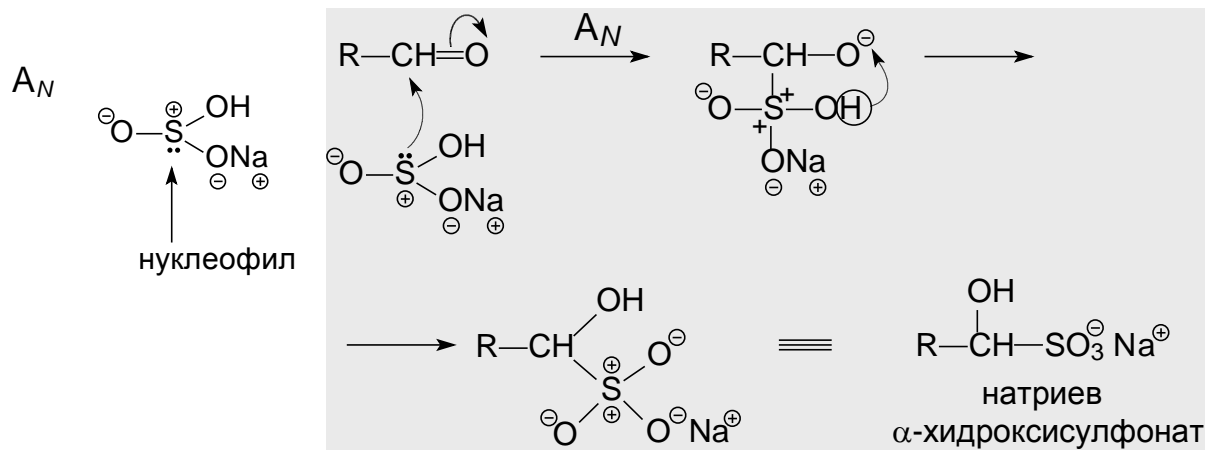
А. Реакции на алдехиди и кетони:

1. Нуклеофилно присъединяване на **циановодород** — получаване на **цианхидрини** (вж. също механизма, даден по-горе), например:

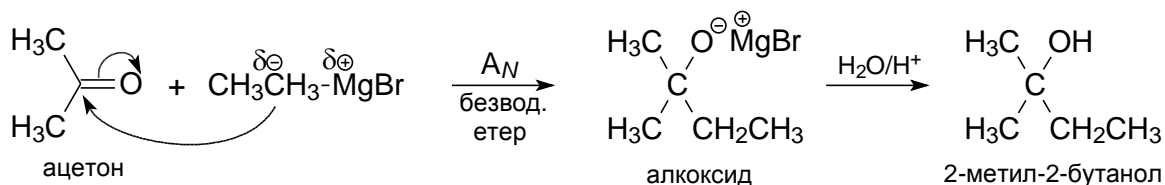


Гликозид на този цианхидрин с генциобиозата се среща в бадемовите и други ядки под името *амигдалин*.

2. **Бисулфитни съединения** — нуклеофилно присъединяване на NaHSO_3 ($\text{HSO}_3^- \text{Na}^+$):

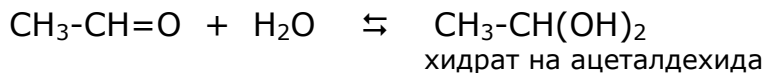


3. Присъединяването на **гринярови реактиви** (R-MgX) също е типична реакция на нуклеофилно присъединяване. В зависимост от алдехида или кетона след хидролиза на междинно образувания алкоксид се получават първични, вторични или третични алкохоли, например:

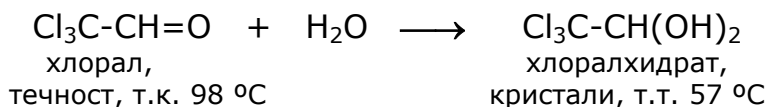


Реакцията се обсъжда също при методи за получаване на алкохоли. (Изразете тази схема в най-общ вид!)

4. С **вода** алдехидите и кетоните дават нетрайни **хидрати**:

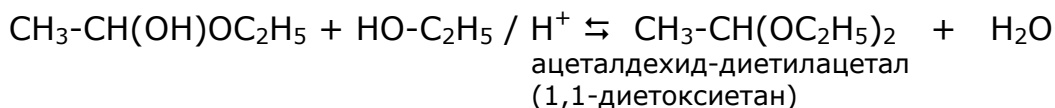
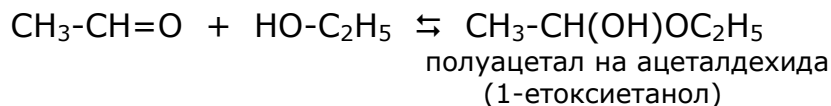


Равновесието най-често е изтеглено наляво — правило на *Ерленмайер*. Хлоралхидратът обаче е стабилен (защо? обяснете чрез електронните ефекти!).

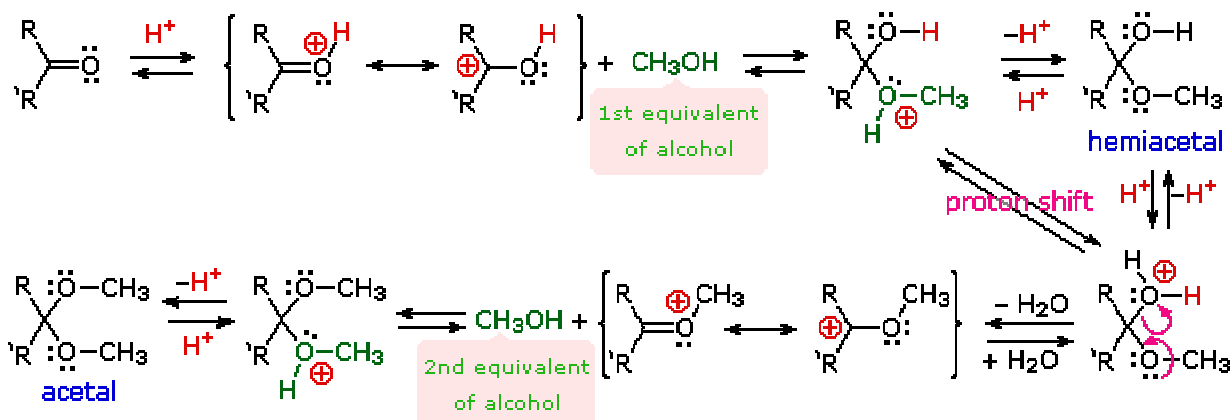


5. С алкохоли се получават **полуацетали и ацетали**:

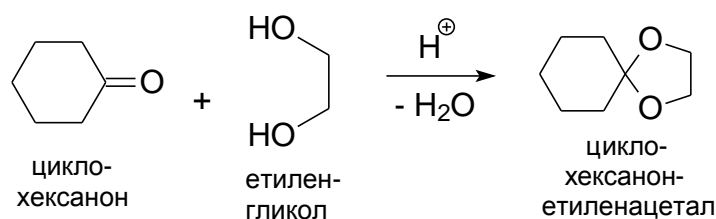
Взаимодействието на алдехиди и кетони с алкохоли до **полуацетали** също е нуклеофилно присъединяване (A_N) към карбонилната група, но тъй като алкохолите са слаби нуклеофили, обикновено равновесието е изтеглено наляво.



За получаването на **ацетали** е необходим катализатор минерална киселина (напр. сярна), а равновесието се изтегля надясно най-често чрез азеотропна дестилация на отделящата се вода. Ролята на киселинния катализатор е активиране на карбонилната група до оксониево-карбениев йон. Механизмът на получаване на ацеталите е следният:

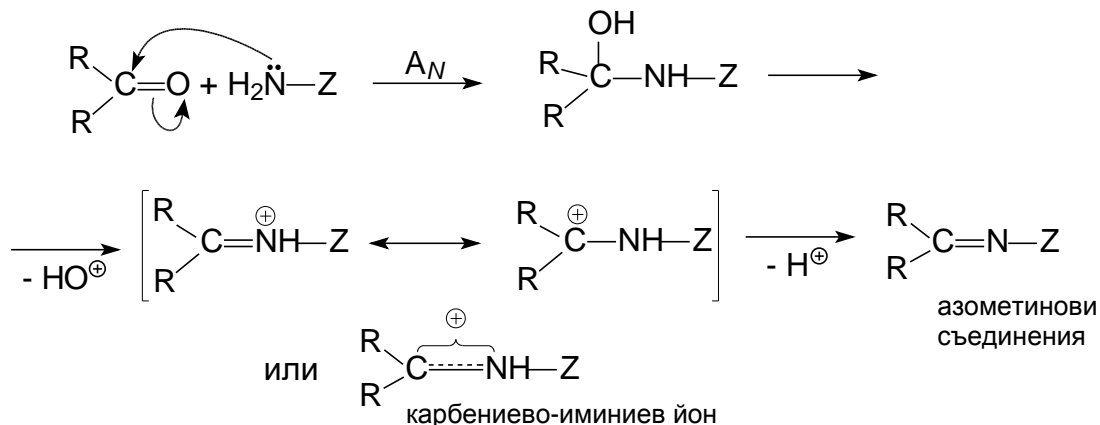


Вместо две молекули алкохол за получаване на ацетали се използват и двувалентни алкохоли (напр. етиленгликол, 1,3-пропандиол и др.) — в тези случаи ацеталите са хетероциклични съединения. Ацеталите са стабилни в неутрална и базична среда, но във воден разтвор на минерална киселина лесно се хидролизират обратно до алдехид и алкохол. Тиоалкохолите (тиолите) като серни аналози на алкохолите образуват т. нар. **тиоацетали**, които се хидролизират по-трудно от ацеталите (вж. при *умполунг*).



Полуацеталите и ацеталите играят важна роля при въгледехидратите.

6. С **аминосъединения** [реакция на присъединяване-елиминирание ($A_N + E$); *азометинова кондензация*]:

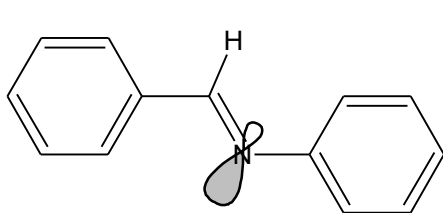


Групата **-CH=N-** се нарича азометинова група.

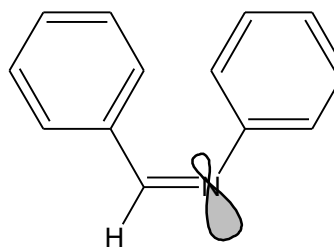
По реакцията *присъединяване-елиминирание* се получават следните производни на алдехиди и кетони (дадените примери са само с алдехиди):

- с хидроксиламин $H_2N-OH \longrightarrow R-CH=N-OH$ **оксими**
- с хидразин $H_2N-NH_2 \longrightarrow R-CH=N-NH_2$ **хидразони**
- със семикарбазид $H_2N-NHCONH_2 \longrightarrow R-CH=N-NHCONH_2$ **семикарбазони**
- с първични амини $R'-NH_2 \longrightarrow R-CH=N-R'$ **шифови бази**

За азометиновите съединения е характерна геометрична изомерия спрямо двойната връзка $C=N$, наречена тук **син-анти-изомерия** ("син" съответства на *цис*, а "анти" — на *транс*):



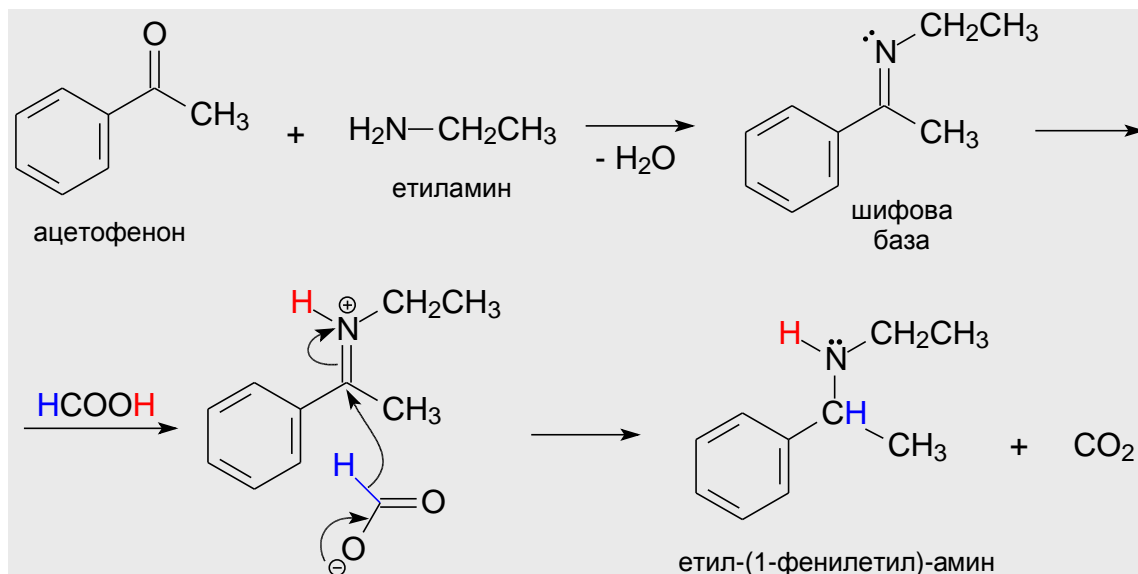
анти-бензилиденанилин



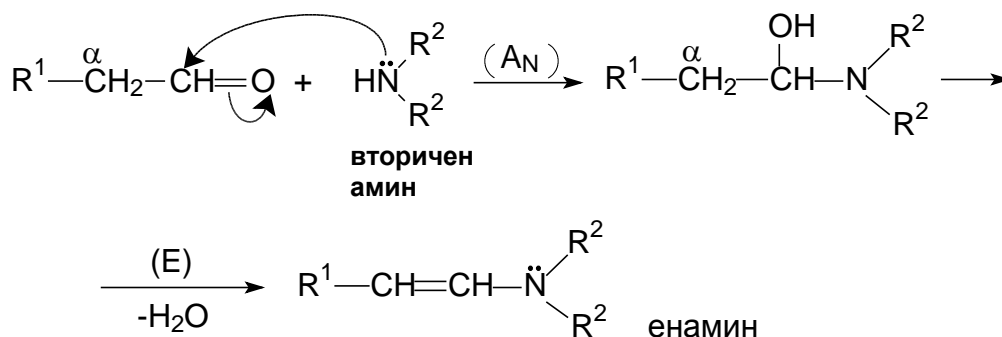
син-бензилиденанилин

7. **Реакция на Лойкарт-Валлах.** Присъединяване-елиминирание на амини в присъствие на мравчена киселина, която играе ролята на редутор на двойната връзка $C=N$, води в крайна сметка до алкилиране на използвания амин. Механизмът включва междинно образуване на *шифова база*, тя се протонира от мравчената киселина и полученият иминиев йон се хидрогенира за сметка на хидриден

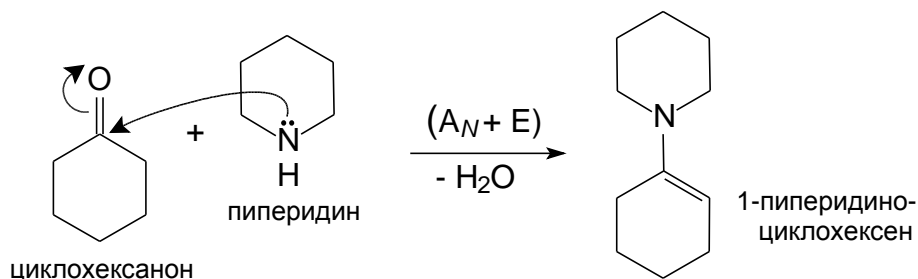
йон от формиатния йон, който на свой ред се превръща във въглероден диоксид:



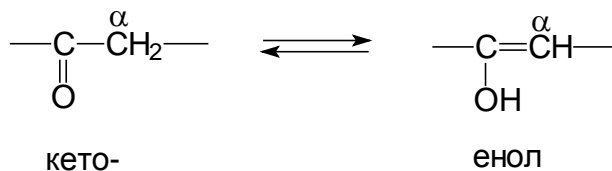
8. **Енамини** (също присъединяване-елиминиране) — получават се от алдехиди и най-вече от кетони с вторични амини:



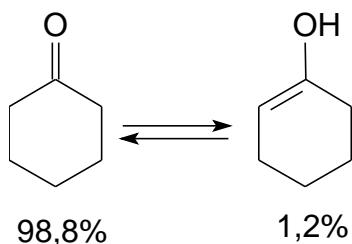
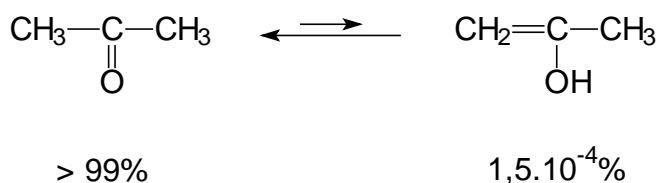
В този случай водата се елиминира чрез отцепване на протон от α -въглеродния атом на карбонилното съединение. От кетони:



9. **Кето-енолна тавтомерия** – само при карбонилни съединения, притежаващи водород на α -място спрямо карбонилната група:



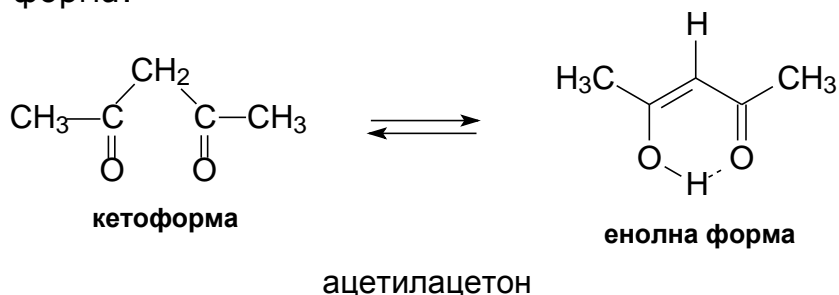
Примери:



Катализ: H^{\oplus} или OH^{\ominus}

(Изразете механизма на киселинно-основния катализ на кето-енолната тавтомерия.)

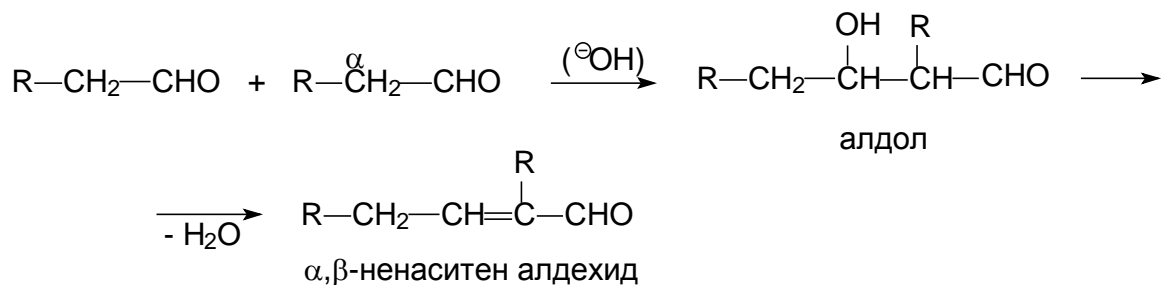
Ацетилацетонът се енолизира в значителна степен, поради възможността за образуване на вътрешномолекулна водородна връзка в енолната форма:



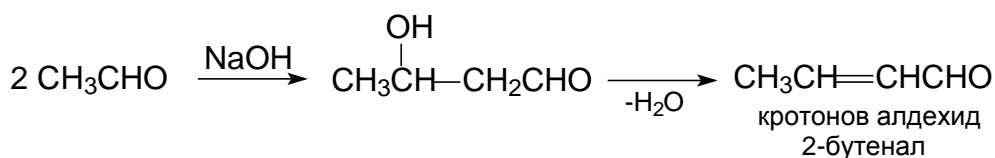
Съставът на равновесната смес се влияе от природата на разтворителя — неполярни разтворители благоприятствуват енолната форма:

Влияние на разтворителя	във вода:	85% кето- + 15% енол
	в хексан:	8% кето- + 92% енол
	без разтворител:	24% кето- + 76% енол

10. **Алдолна реакция** (алдолна кондензация): Под действието на основа (база) от α -въглеродния атом се отцепва протон и полученият нуклеофилен карбанион се присъединява (A_N) към карбонилната група на друга молекула алдехид или кетон. В резултат на това възниква **алдол**, който често спонтанно губи молекула вода и се превръща в α,β -ненаситен алдехид:

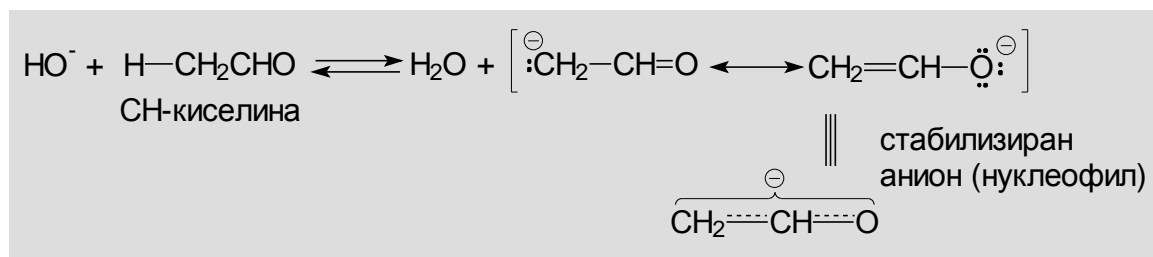


Например:

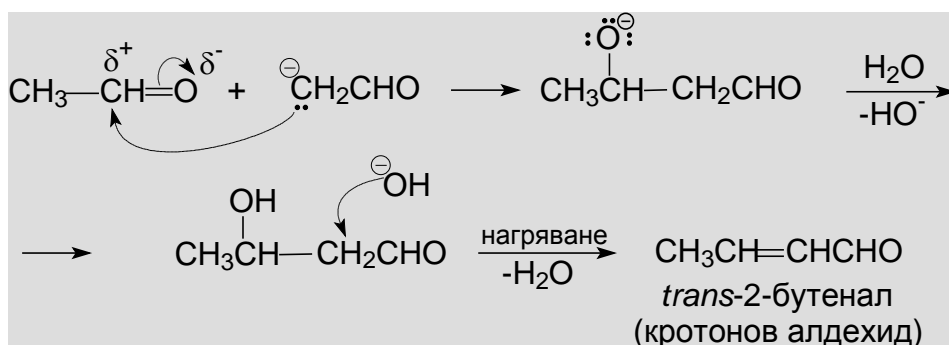


Вторият стадий (дехидратацията) е прието да се нарича *кротонизация*. При реакцията става удължаване на въглеродната верига.

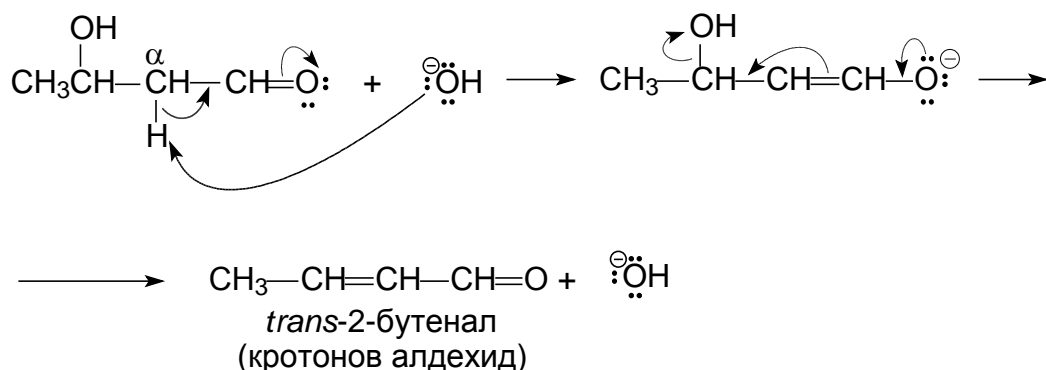
Механизъм на алдолната реакция (посоченият пример е с ацеталдехид в алкална среда):



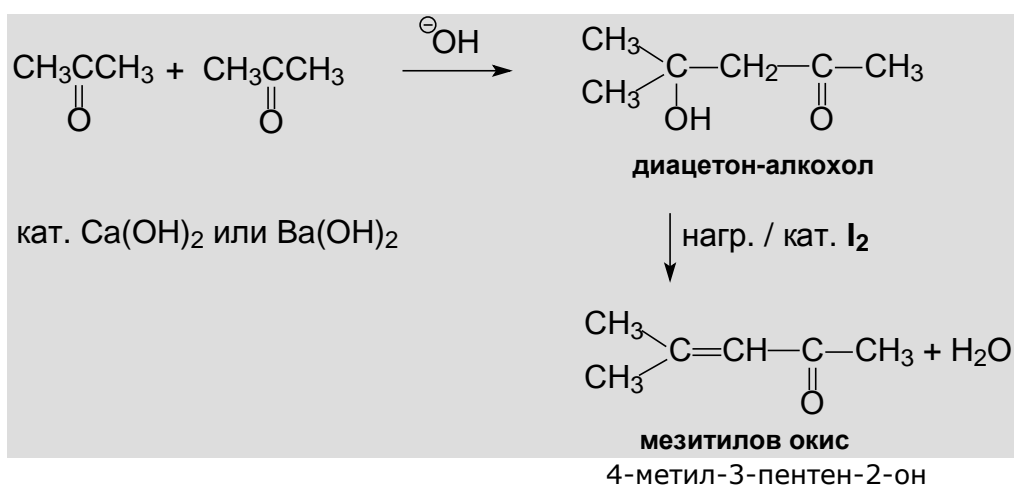
Този анион има два нуклеофилни центъра: по въглеродния и по кислородния атом. Такива реагенти се наричат *амбидентни*. При алдолната реакция той реагира предимно като карбанион и се присъединява към втора молекула ацеталдехид до **алдехидалкохол**, съкратено **алдол**:



Механизъм на дехидратацията:

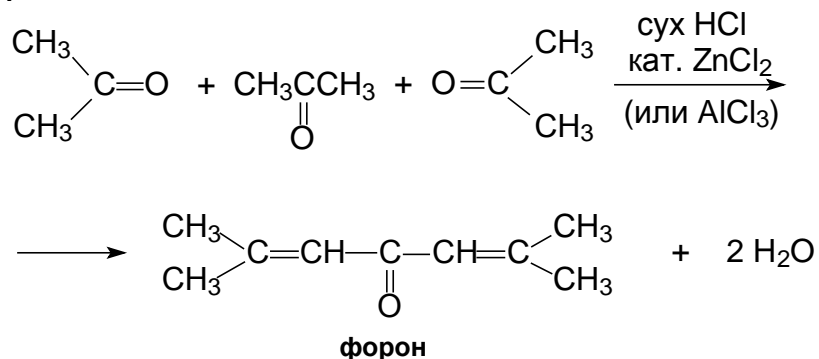


С **ацетон** алдолната реакция също протича, макар и по-трудно:

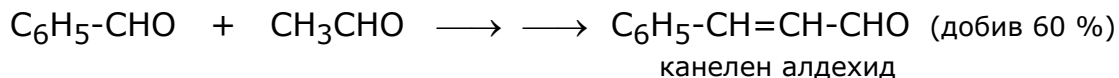


Междинният хидроксикетон може да се изолира. Тази и следващата реакция трябва да се имат предвид винаги, когато се използва ацетонът като разтворител – той не се счита за инертен!

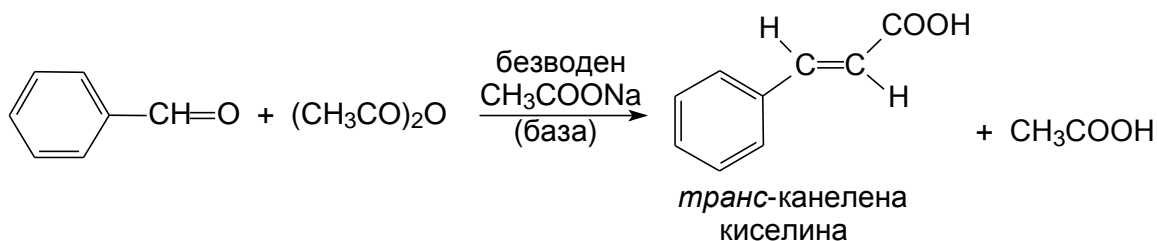
В някои случаи алдолната реакция (с кротонизация) протича по-добре в присъствието на киселинен катализатор, например при алдолна реакция на три молекули ацетон в кисела среда се образува ненаситеният кетон **форон** (дайте систематичното му наименование по *IUPAC*!):



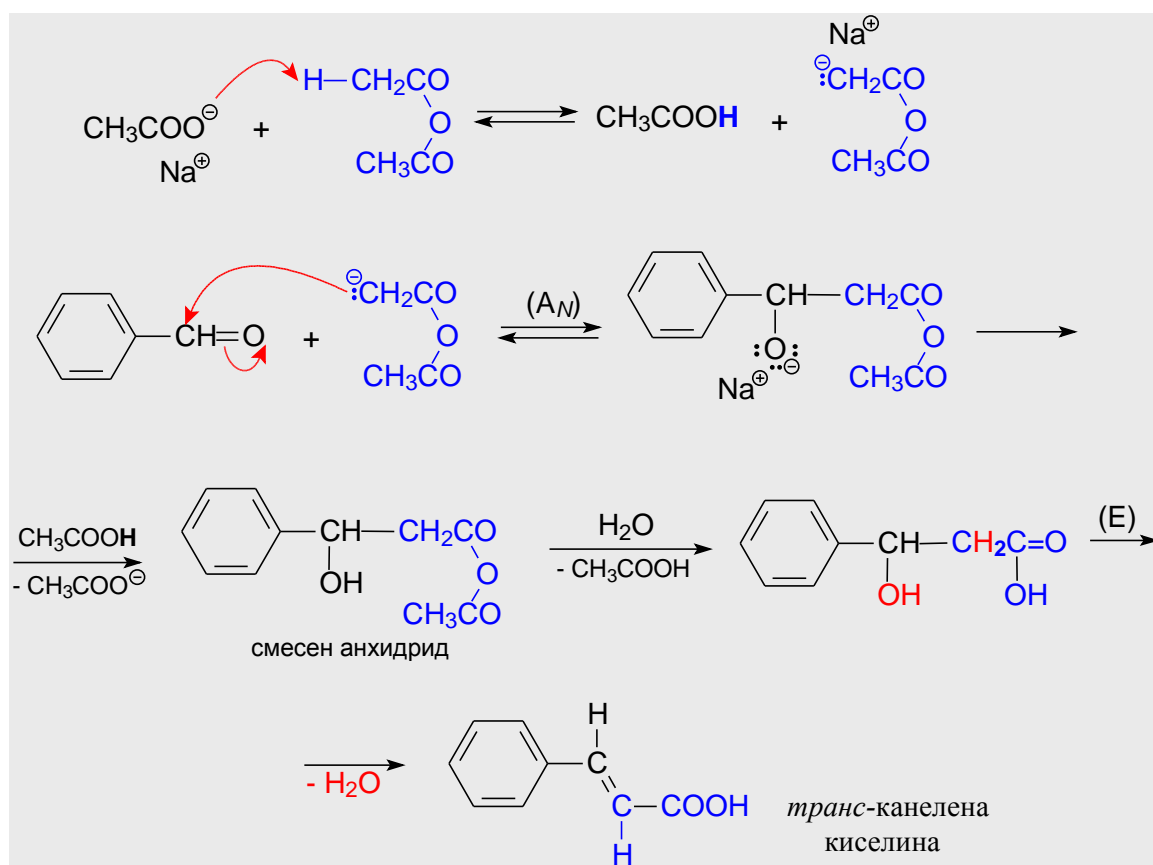
Възможно е и провеждането на “кръстосана” алдолна реакция, например между кетон и алдехид, между различни алдехиди и т. н. Особено добри резултати се получават, ако единият компонент не може да се енолизира, например бензалдехид взаимодейства с ацеталдехид в присъствие на калиева основа:



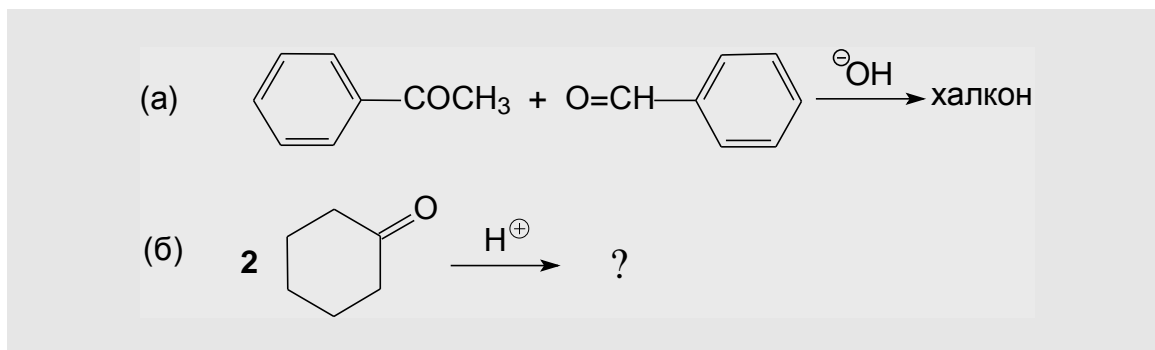
11. **Синтез на Перкин** (от бензалдехид и оцетен анхидрид в присъствие на натриев ацетат) — също алдолна реакция:



Механизъм: ацетатният йон действа като слаба база — полученият карбанион на оцетния анхидрид се присъединява към алдехидния карбонил:



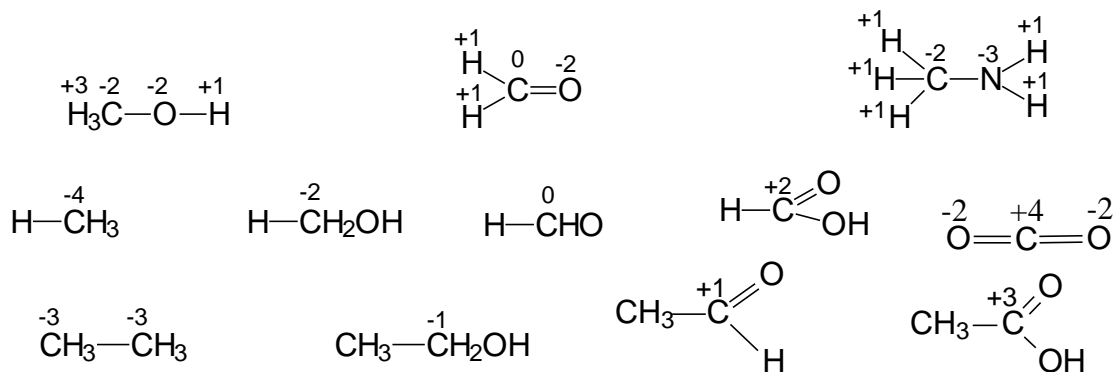
Задача. Изразете с механизъм следните алдолни реакции:



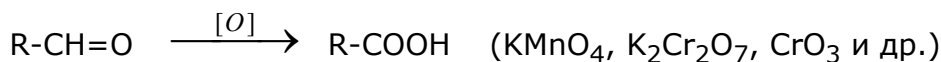
12. Окисление и редукция. Реакции, при които се повишава степента на окисление на някой от участващите в молекулата елементи, са реакции на **окисление**, а при които се понижава степента на окисление — реакции на **редукция** на дадено органично съединение. Степените на окисление се пресмятат въз основа на следните прости правила:

по-електроотрицателен елемент	-1
по-електроположителен елемент	+1
за двойна връзка	± 2
за тройна връзка	± 3
при еднакви атоми	0

Сумата от окислителните степени на всички атоми в една молекула трябва да е равна на 0:



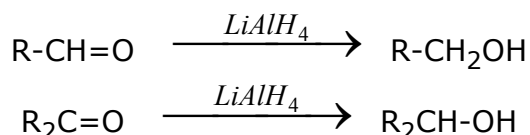
13. Окислението на алдехидите става лесно (с меки окислители), понякога дори от кислорода на въздуха (автоокисление). Получават се карбоксилни киселини:



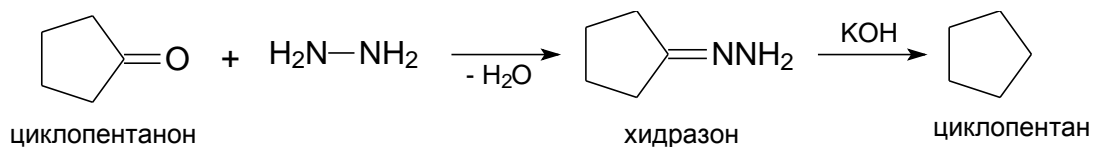
Кетоните се окисляват по-трудно, например ацетонът разтваря калиев перманганат и този разтвор е стабилен с времето. При окис-

лението на кетоните се разкъсва въглеродната верига непосредствено до кетогрупата.

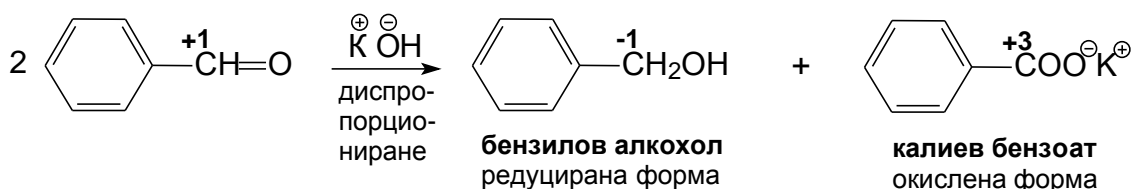
14. Съществуват много методи за **редукция** на алдехиди и кетони. С помощта на комплексни метални хидриди (LiAlH_4 , NaBH_4) се получават алкохоли по механизма на нуклеофилното присъединяване [хидридният йон ($\text{H}:\ominus$) е добър нуклеофил!]:



При редукция по *Волф-Кижнер* се постига пълно премахване на кислородната функция — от алдехиди и кетони с хидразин и калиева основа се получават съответните въглеводороди. Минава се през хидразон:



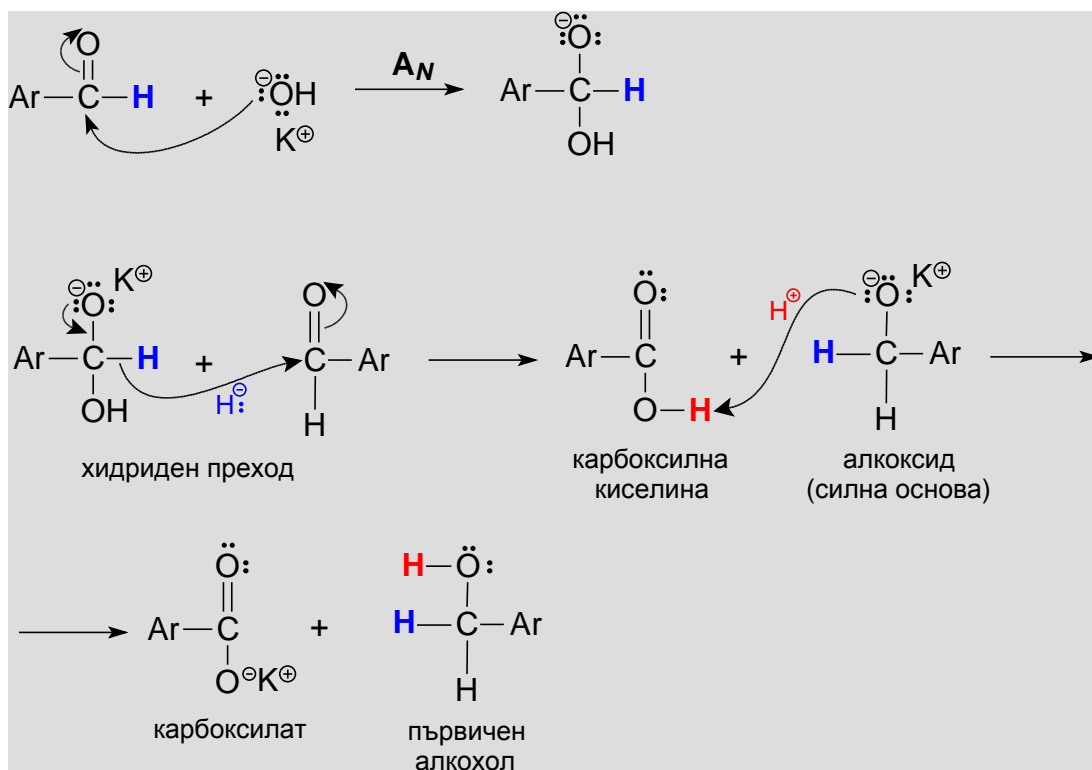
15. **Реакция на Каницаро*** — диспропорциониране на бензалдехид в силно алкална среда:



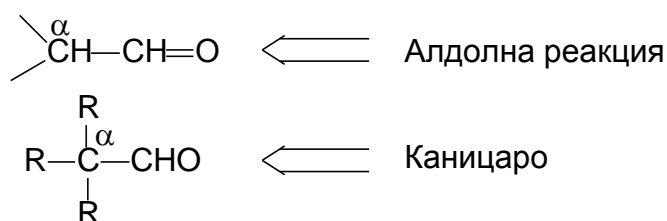
С. Каницаро

Едната молекула бензалдехид окислява другата до бензоена киселина и се редуцира до бензилов алкохол. Механизмът включва хидриден преход — прескачане на **хидриден анион** ($\text{H}:\ominus$) от едната към другата молекула. След това по-силната основа (алкоксидният йон) отнема протон от киселината и в резултат на това крайните продукти са калиев карбоксилат и алкохол. За да се утаи ароматната киселина като неразтворима във вода форма, е необходимо калиевата сол да се неутрализира с минерална киселина:

* Stanislao Cannizzaro (1826-1910) — Роден в Палермо (Италия). Завършил е медицина на 22 г. (1848). После работи във Франция. През 1851 г. става професор в Генуа и Палермо. Участвувал е във въстание в Сицилия (1849). Той е един от основателите на атомно-молекулната теория.

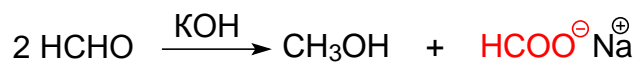


И двете реакции — алдолната и на Каницаро — протичат в сходни условия (най-често в разтвор на алкална основа). Но реакцията на Каницаро се осъществява само при алдехиди, които нямат водороден атом на α -място:

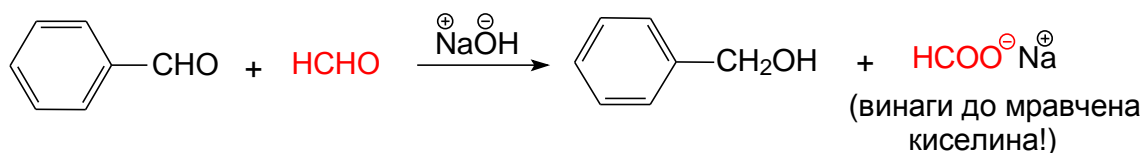


Например: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHO} \xrightarrow{\text{KOH}} ?$ (довършете!)

Формалдехидът пък въобще не притежава α -въглероден атом:

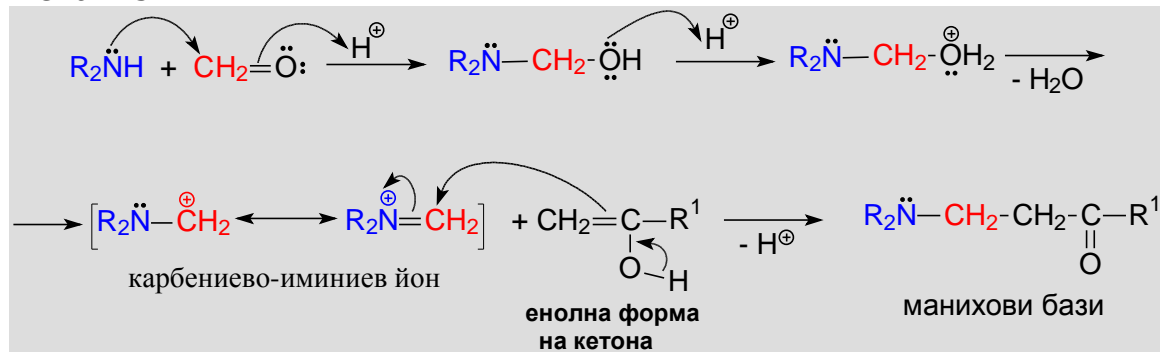


"Кръстосана" реакция на Каницаро:

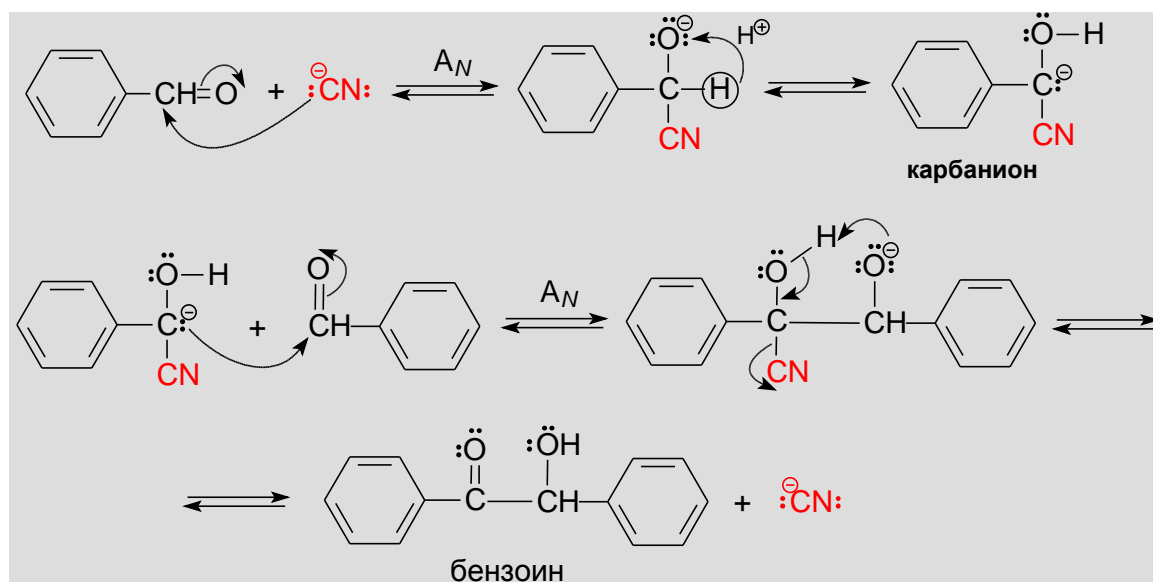


16. **Реакция на Маних** — получаване на β -аминокетони чрез трикомпонентна реакция между вторичен амин (обикновено като сол хидрохлорид), алдехид (най-често формалдехид) и енолизиращ се кетон:

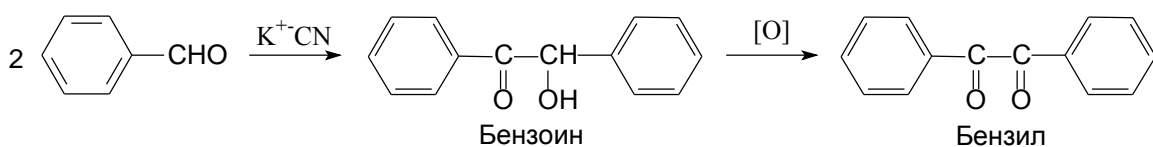
Механизъм:



17. **Бензоинова кондензация.** Използва се водно-алкохолан разтвор на калиев цианид. Свързват се две молекули бензалдехид в α -хидроксикетона **бензоин**. Както се вижда от посочения по-долу механизъм, цианидният йон играе каталитична роля:

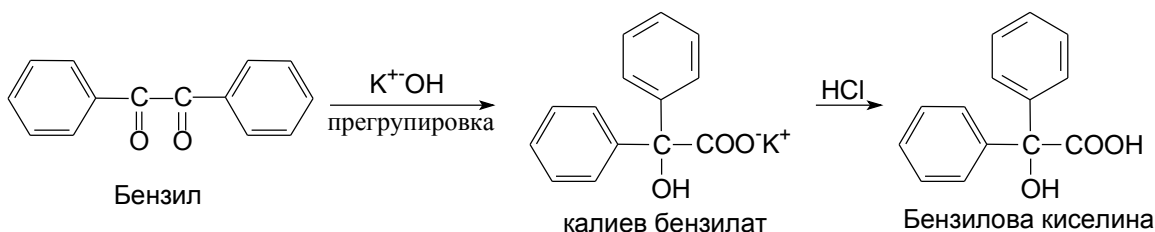


При окисление на бензоин се получава един ароматен α -дикетон, наречен **бензил** (назовете го по IUPAC!):

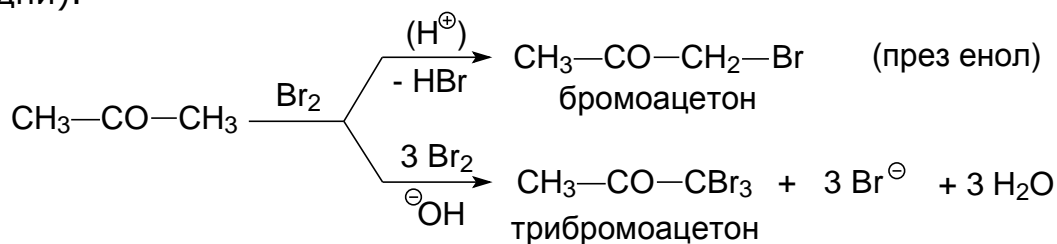


Бензилът на свой ред в силно алкална среда търпи прегрупировка до **бензилова киселина**:

Бензилова прегрупировка:

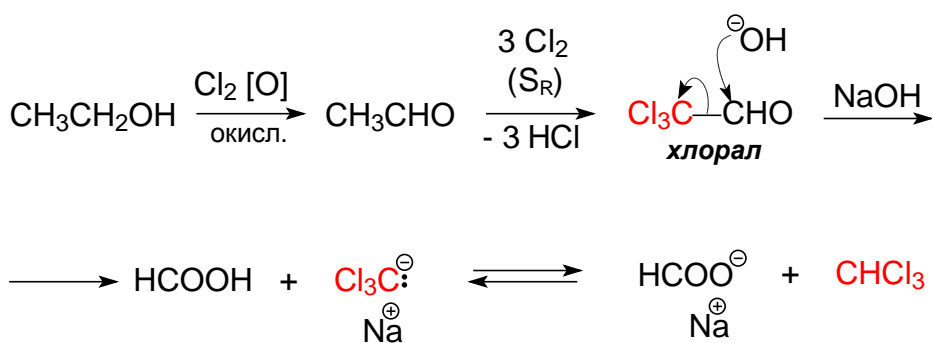


18. **Халогениране** на алдехиди и кетони — протича на α -място (в кисела среда се получават моно-, а в алкална — трихалогенопроизводни).

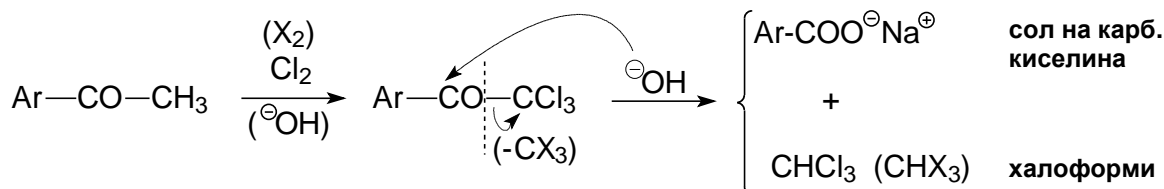


19. **Халоформна реакция** — метод за получаване на халоформи и карбоксилни киселини от алдехиди или кетони. Така например от етанол през ацеталдехид се получава хлороформ и мравчена киселина (като натриев формиат) по следната схема:

етанолът реагира с $\text{Cl}_2 + \text{NaOH}$:

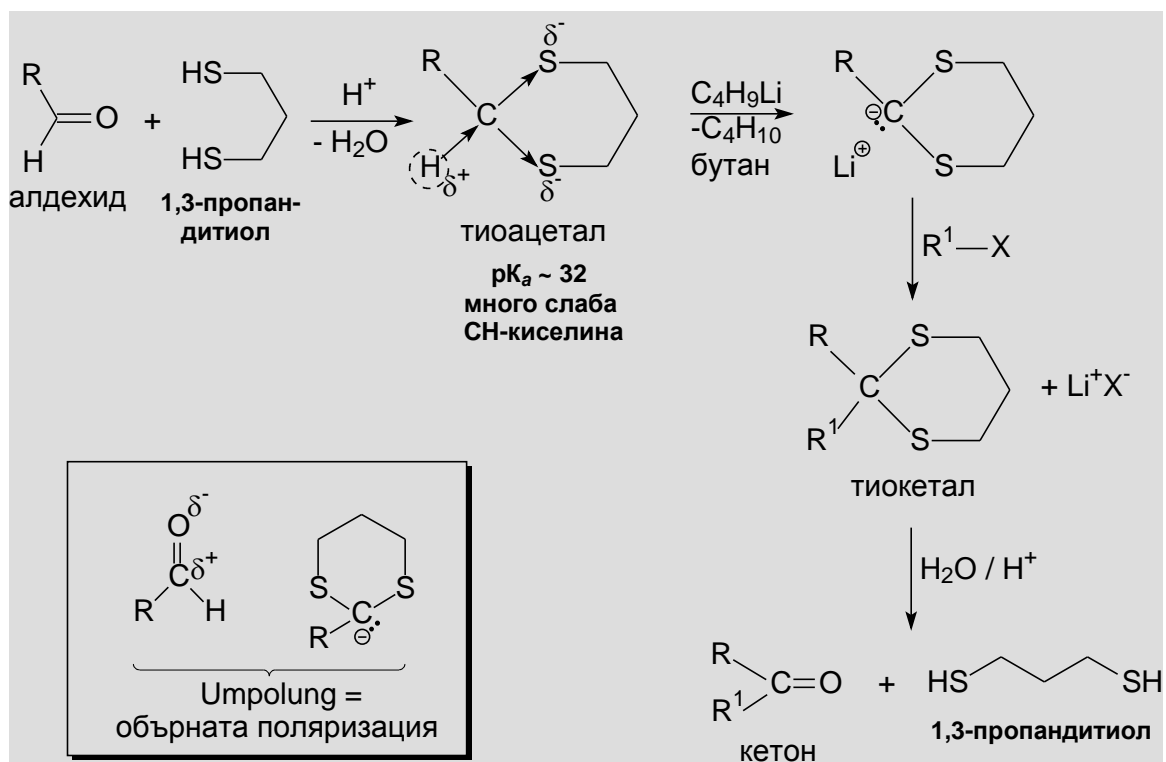


Карбоксилните киселини се получават от мастни или ароматни кетони с халоген и алкална основа, например:



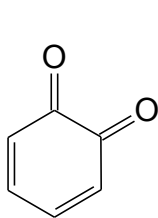
20. **Реакция на Кнъвенагел** (алдехиди реагират с СН-кисели съединения в присъствие на пиперидин — вж. при малонов и ацетов естер).

21. **Умполунг** (*Umpolung* — от немски: *обръщане на полярността*), т. е. “обръзната” реактивоспособност в сравнение с изходната карбонилна група. Свежда се до получаване на тиаоацетал и по-нататък — на негова алкална сол. Така въглеродният атом става карбанион и вече се отнася като нуклеофил. Например може да се алкилира с халогенопроизводни. В крайна сметка от алдехид може да се получи кетон:

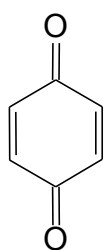


Хинони

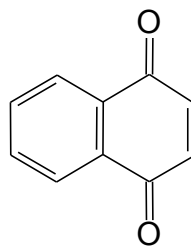
Хиноните са спрегнати циклични дикетони. Те са цветни съединения, тъй като имат спрегнати двойни връзки. Не са ароматни, но са химически родствени на двувалентните феноли и лесно се редуцират до тях.



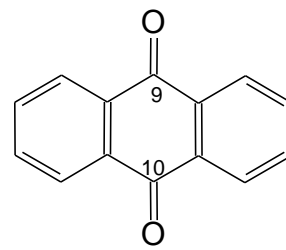
1,2-бензохинон



1,4-бензохинон



1,4-нафтохинон

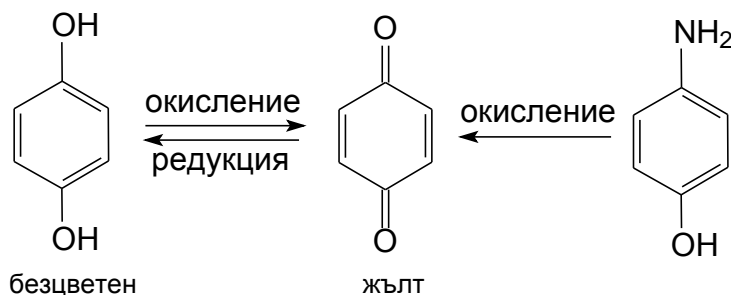


антрахинон

Приличат на ненаситени кетони от типа $R-CH=CH-C(=O)-R$

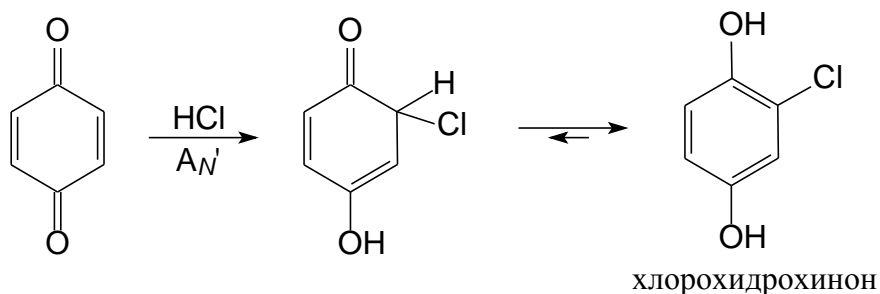
Те са неароматни! Проявяват се като диенофили.

1. **Получаване** — чрез окисление на хидрохинон или *p*-аминофенол с $K_2Cr_2O_7$:

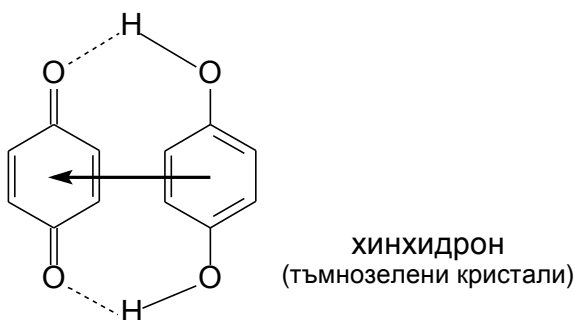


2. **Свойства**: те са цветни кристални вещества, разтворими в органични разтворители. Химичните им свойства са подобни на свойствата на α,β -ненаситените кетони от алифатния ред. Например присъединяването на хлороводород към бензохинон протича с ароматизация:

Спрегнато нуклеофилно присъединяване:



Интересно от теоретична гледна точка е молекулното съединение **хинхидрон** (англ. *quinhydrone*) между бензохинон и хидрохинон в отношение 1:1. Едната молекула действа като акцептор, а другата — като донор на електронна плътност, като едновременно с това се образуват и две водородни връзки.



Хинхидронът е представител на т. нар. молекулни комплекси с пренос на заряда (англ. *charge-transfer complexes*).

Бензохинонът и 1,4-нафтохинонът участват като добри диенофили в реакцията на *Дийлс-Алдер* (посочете примери!).