

Береснев Вячеслав Александрович

СИНТЕЗ 2,6-ДИГИДРОНАФТО[1,2,3-*CD*]ИНДОЛ-6-ОНОВ

Специальность 02.00.03 – органическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск 2010

Работа выполнена на кафедре химии ГОУ ВПО «Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Горностаев Леонид Михайлович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Чайковский Витольд Казимирович

доктор химических наук, профессор
Денисов Виктор Яковлевич

Ведущая организация:

ГОУ ВПО «Уральский государственный университет
им. А.М. Горького»

Защита состоится 23 июня 2010 г. в 14 ч 30 мин на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.04 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина 43а, 2-й корпус ТПУ, Малая химическая аудитория

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050 г. Томск, ул. Белинского, 55

Автореферат разослан «21» мая 2010 г.

Ученый секретарь совета по защите

докторских и кандидатских диссертаций

кандидат химических наук, доцент

Гиндуллина Т.М.

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. Химия 9,10-антрахинона давно выделилась в самостоятельную и обширную область исследований. Причина тому – большое теоретическое и практическое значение производных антрахинона. Наряду с традиционным направлением использования этих соединений как красителей, они находят применение в качестве промежуточных продуктов для органического синтеза, лекарственных препаратов, компонентов жидкокристаллических композиций, оптических сред для лазерной и голографической техники, катализаторов, аналитических реагентов. Особый интерес представляют производные антрахинона, содержащие конденсированный гетероцикл в положениях 1,9, что связано с разнообразием их химических свойств, а также наличием среди них физиологически активных соединений, люминофоров и красителей. Вследствие этого, вполне актуален поиск новых и перспективных путей синтеза ряда таких гетеросистем. 2,6-Дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-оны (пирролантроны) – одна из них. Однако вопрос о доступности пирролантронов остаётся открытым.

Цель работы состояла в поиске новых путей синтеза 2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-онов; изучении механизма их образования из *N*-(9,10-антрахинон-1-ил)сульфоксимидов и 1-сульфониламино-9,10-антрахинонов.

Научная новизна настоящего исследования заключается в том, что были найдены новые пути к 2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-онам; установлено, что в зависимости от условий проведения циклизации 1-алкилсульфониламино-9,10-антрахинонов можно получить пиррольные либо тиазиновые конденсированные гетероциклические системы. Впервые синтезированы *S,S*-диоксоантра[1,9-*cd*][1,2]тиазин-7-оны. Найдены удобные способы получения ряда 1-алкилсульфониламино-9,10-антрахинонов.

Впервые проведено превращение *S,S*-дизамещенных *N*-(9,10-антрахинон-1-ил)сульфоксимидов в пирролантроны в основных средах в полярных апротонных растворителях.

Показано, что циклизация различных 1-алкил(арил)сульфониламино-9,10-антрахинонов в системе диметилсульфоксид – гидроксид калия в зависимости от природы заместителя в сульфонильном остатке протекает по двум различным механизмам включения атома углерода в пиррольный цикл. Превращение 1-метилсульфониламинопроизводных антрахинона связано с повышенной *CH*-кислотностью метилсульфонильной группы в условиях реакции, а процесс имеет внутримолекулярный характер. Усложнение радикала сульфонильного остатка приводит к тому, что процесс протекает межмолекулярно – формирование пиррольного цикла происходит за счёт

присутствия димсил-аниона в реакционной среде.

Обнаружено, что в отличие от 1-ациламино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов, реакции 1-мезиламино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов с вторичными аминами протекают путем нуклеофильного замещения атома водорода в положении 3.

Практическая значимость. Простота проведения найденных превращений расширяет перспективы использования 2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-онов в качестве флуоресцентных красителей и позволяет вести поиск новых продуктов целевой структуры.

Апробация работы. Результаты настоящей работы были представлены на VII Научной школе-конференции по органической химии (Екатеринбург, 2004), Международной конференции по химии гетероциклических соединений, посвященной 90-летию со дня рождения А.Н. Коста (Москва, 2005), International Symposium Advanced science in organic chemistry: ChemBridge (Sudak, 2006), Всероссийской научной конференции, посвященной 100-летию академика Н.Н. Ворожцова (Новосибирск, 2007), Всероссийской конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2008).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей, тезисы 9 докладов.

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 122 страницах машинописного текста, содержит 2 таблицы, 22 рисунка и состоит из введения, трех глав и списка литературы.

Глава 1 (обзор литературы) посвящена описанию основных способов получения 1,9-конденсированных гетеросистем антрахинона и способам формирования пиррольного цикла. В последующих главах излагаются и обсуждаются результаты собственных исследований, другие работы, выполненные в смежных областях. Библиография содержит литературные ссылки на 104 научные публикации.

Положения, выносимые на защиту. Разработка новых методов получения 2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-онов, включающих использование доступных производных 1-амино-9,10-антрахинонов:

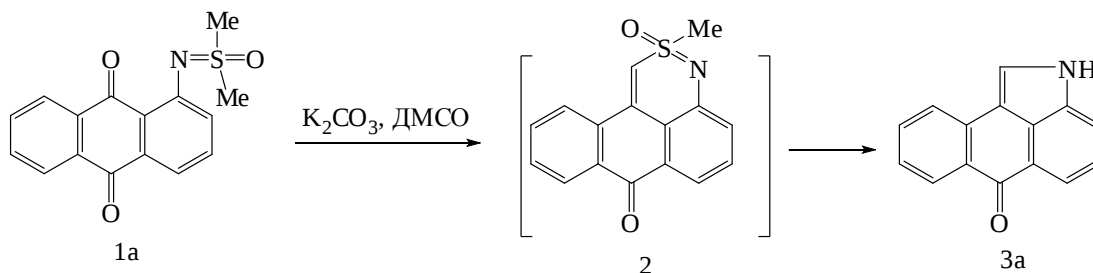
- реакции внутримолекулярной 1,9-гетероциклизации *N*-(9,10-антрахинон-1-ил)сульфоксимидов;
- синтез и гетероциклизация 1-алкил(арил)сульфониламино-9,10-антрахинонов;
- функционализация некоторых 1-метилсульфониламино-9,10-антрахинонов.

Для доказательства строения и состава синтезированных соединений использованы методы ЯМР¹H-, УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа.

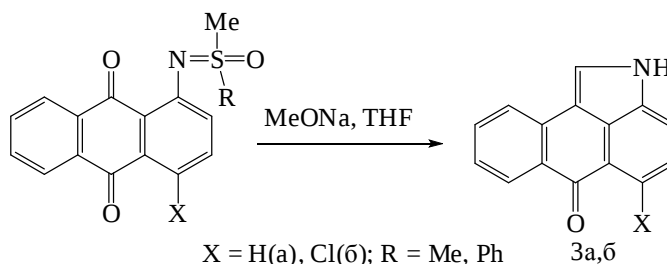
Основное содержание работы

1. Циклизация *S,S*-дизамещенных *N*-(9,10-антрахинон-1-ил)сульфоксиминов в 2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-оны

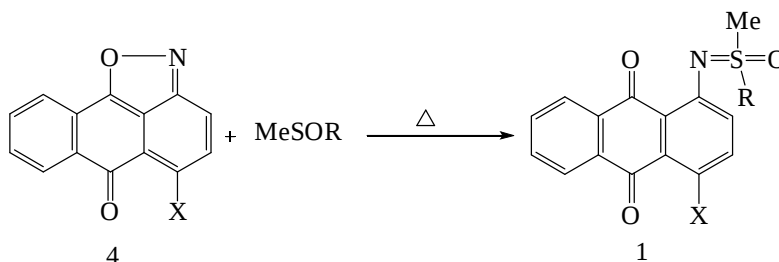
Нами найдено, что *S,S*-диметил-*N*-(9,10-антрахинон-1-ил)сульфоксиминовид (**1a**) при непродолжительном нагревании в диметилсульфоксиде в присутствии карбоната калия практически количественно циклизуется в пирролантрон (**3a**). Вероятно, реакция идёт через стадию образования циклического сульфоксимида (**2**).



Реакция циклизации ряда сульфоксиминов (**1**) была успешно проведена при замене основной системы ДМСО – K_2CO_3 на другие (ТГФ – MeONa, пиридин – KOH). Замечено, что превращение *S*-метил-*S*-фенил-*N*-(9,10-антрахинон-1-ил)сульфоксимида (**1b**), также как и превращение диметилпроизводного (**1a**), приводило к продукту (**3a**). Структура и состав полученных веществ (**3a,б**) были подтверждены физико-химическими методами, а также встречным синтезом.



Сульфоксимины (**1a-в**) получались по известной методике путем нагревания 6*H*-6-оксоантра[1,9-*cd*]изоксазолов (**4**) с соответствующим сульфоксидом.

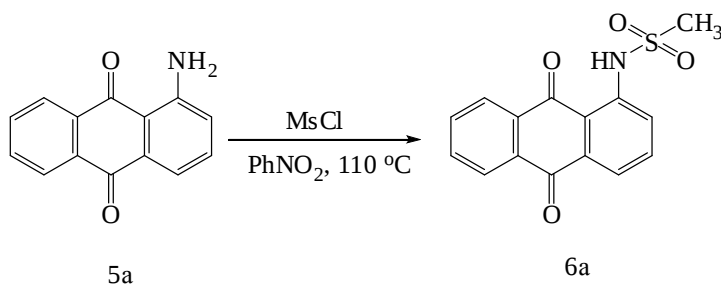


Разработанный способ получения пирролантронов, к сожалению, ограничен вследствие малой доступности *N*-(9,10-антрахинон-1-ил)сульфоксиминов, содержащих отличные от метильной группы заместители при атоме серы. Поэтому представлялось необходимым изучить возможности синтеза индолов (**3**) на основе 1-*R*-сульфониламино-9,10-антрахинонов.

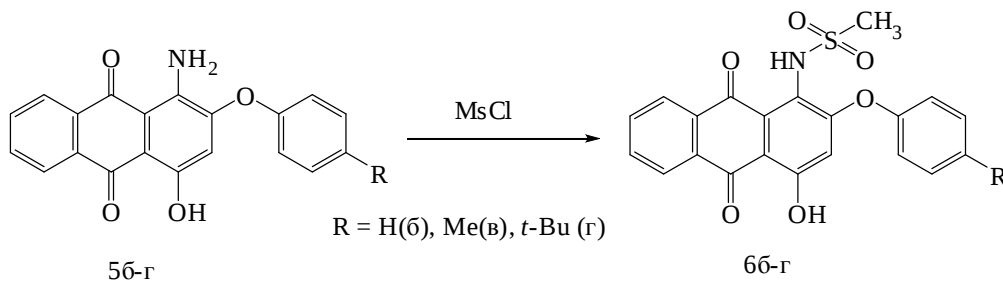
2. Синтез и свойства 1-алкил- и 1-арилсульфониламино-9,10-антрахинонов

2.1. Получение 1-алкилсульфониламино-9,10-антрахинонов

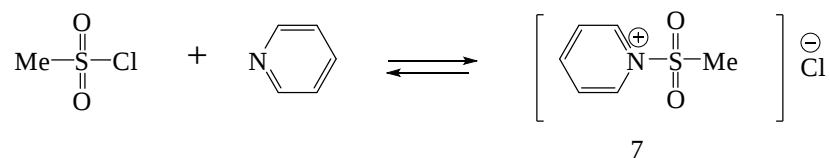
В реакции 1-амино-9,10-антрахинона (**5a**) с метансульфохлоридом при длительном нагревании при 110-120°C в нитробензоле нами был получен *N*-(9,10-антрахинон-1-ил)метансульфонамид (**6a**).



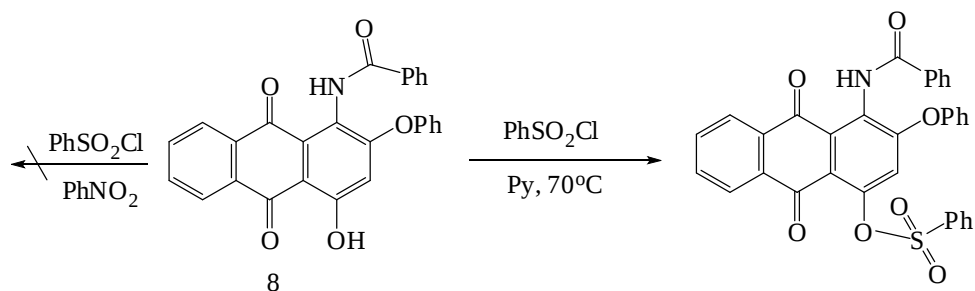
Достаточно высокие выходы (до 78%) продуктов (**6б-г**) были получены путем нагревания 1-амино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов (**5б-г**) в избытке мезилхлорида.



В данной реакции мезилирование хинонов (**5б-г**) происходило исключительно по аминогруппе и не затрагивало гидроксил. В то же время нами найдено, что при нагревании 1-амино-2-фенокси-4-гидрокси-9,10-антрахинона (**5б**) с метансульфохлоридом в пиридине образуется смесь продуктов *N*- и *O*-мезилирования. Направление реагирования субстратов (**5**) может определяться и объемом реагента и возможностью депротонирования гидроксильной группы. Возможно, что метансульфохлорид с пиридином образуют комплекс (**7**), активность которого по отношению к пространственно затрудненной аминогруппе понижена. Вместе с тем пиридин проявляет основные свойства и способствует депротонированию *ОН*-группы в субстратах (**5**).

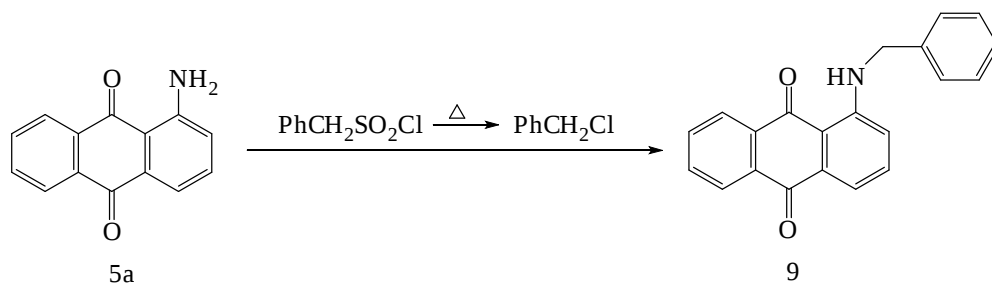


Каталитическое влияние пиридина, например, подтверждается при проведении реакции 1-бензоиламино-2-фенокси-4-гидрокси-9,10-антрахинона (**8**) с бензолсульфохлоридом:

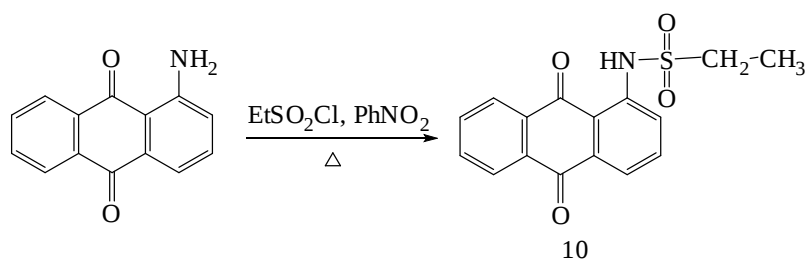


Очевидно, что в отсутствии пиридина в реакции (**56-г**)→(**66-г**) исключается и образование комплекса (**7**), и депротонирование *ОН*-группы в хинонах (**56-г**). Таким образом, мезилируется более нуклеофильная аминогруппа.

Малая активность сульфохлоридов в реакциях с 1-аминоантрахинонами лимитирует набор 1-алкилсульфониламино-9,10-антрахинонов. В частности, бутилсульфохлорид не вступал во взаимодействие с аминами (**5**), а бензилсульфохлорид разлагался при температуре реакции, что приводило к образованию 1-бензиламиноантрахинона (**9**):

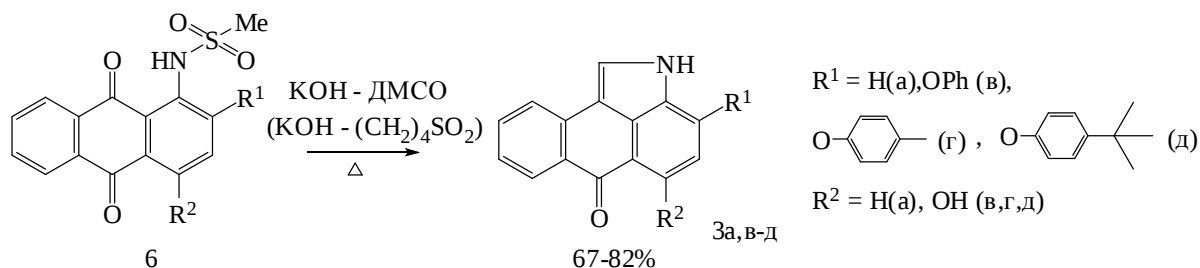


Лишь при длительном нагревании этансульфохлорида с 1-амино-9,10-антрахиноном (**5a**) был получен *N*-(9,10-антрахинон-1-ил)этансульфонамид (**10**).

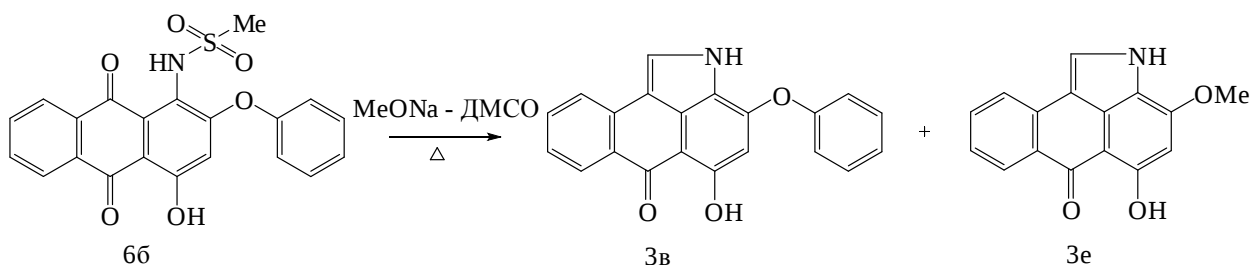


2.2. Превращения 1-метилсульфониламино-9,10-антрахинонов в основных средах

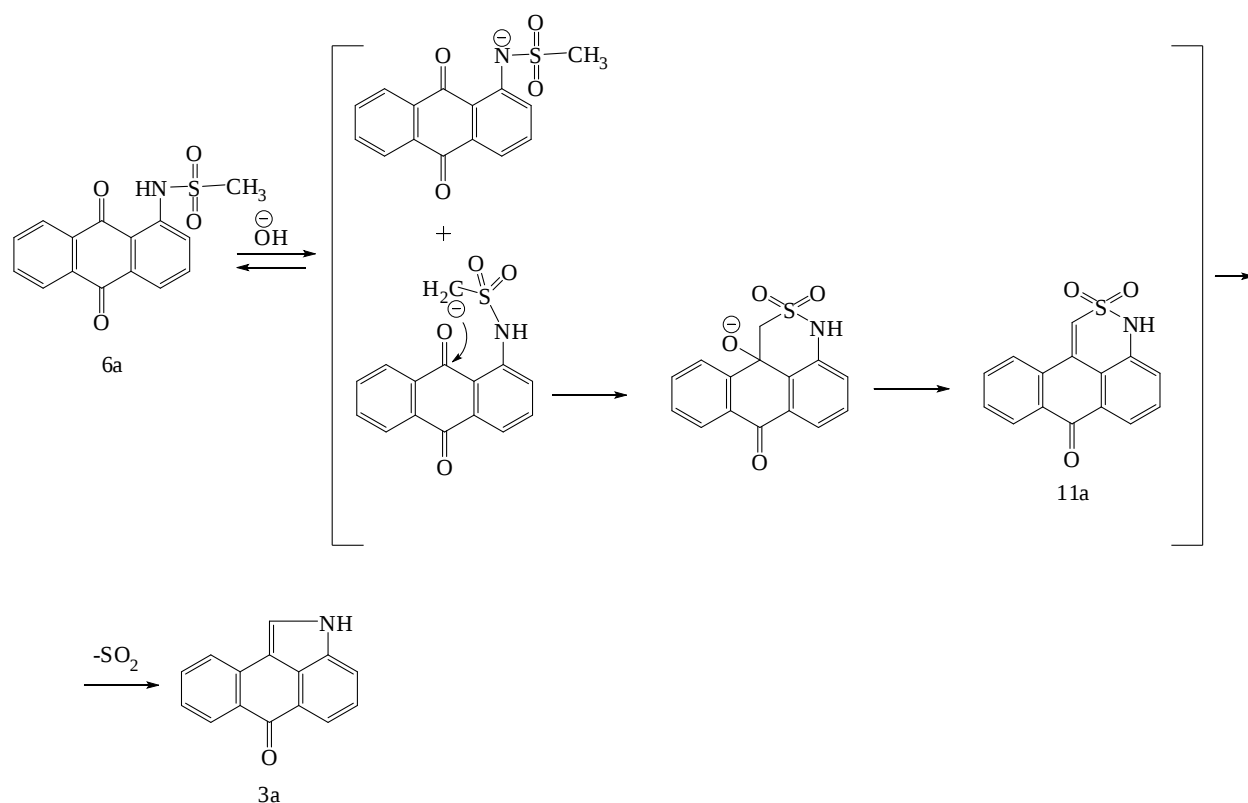
Нагревание сульфамидов (**6а-г**) в системе КОН–ДМСО или КОН–сульфолан приводило к образованию веществ, обладающих люминесцентными свойствами. Эти продукты были выделены и идентифицированы как 2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-оны (**3а,в-д**).



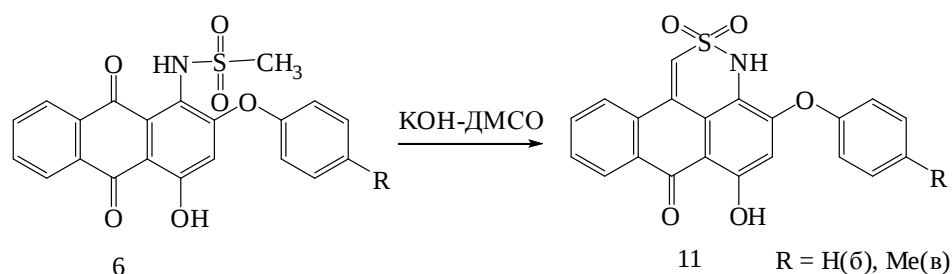
При температуре 100-110°C реакции (**6**)→(**3**) завершались примерно за 6 часов, что значительно дольше превращения *S,S*-диметил-*N*-(9,10-антрахинон-1-ил)сульфоксиминов (**1а**) в те же пирролантроны, однако путь к сульфоксимидам (**1**) лежит через 6*H*-6-оксоантра[1,9-*cd*]изоксазолы (**4**), получение которых увеличивает стадийность синтеза. Замена щёлочи в системе КОН – ДМСО на метилат натрия в реакции превращения *N*-(4-гидрокси-2-фенокси-9,10-антрахинон-1-ил)метансульфонамида (**3в**) приводила не только к замыканию цикла, но и к замещению арилокси группы в положении 3 на метоксил, что, естественно, связано с высокой активностью метилат-иона не только как основания, но и как нуклеофила.



Предполагаем, что образование пирролантронов (**3**) из сульфамидов (**6**) протекает по следующей схеме:



Механизм реакции (6)→(3) подтверждается экспериментальными данными. Варьируя условия гетероциклизации амидов (6) в ряде случаев нам удалось выделить из реакционной массы *S,S*-диоксоантра[1,9-*cd*][1,2]тиазин-7-оны (11):

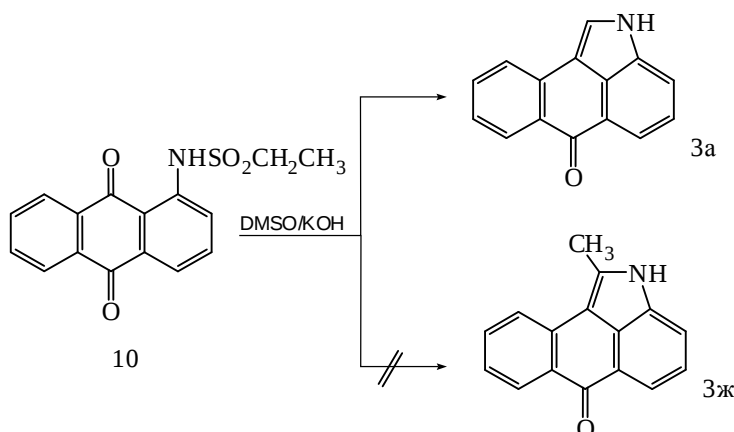


Данные вещества (11б,в) были получены нами впервые. Наличие в структуре сульфамов (11) дополнительного шестичленного цикла сказывается на различии в спектральных свойствах сульфамидов (6) и (11). Так, пик *NH*-протона соединения (6б) находится в более слабом поле (11.4м.д.) по сравнению с сигналом *NH*-протона соответствующего сульфата (8.5м.д.), что обусловлено образованием в молекулах амидов (6) внутримолекулярной водородной связи с *перу*-расположенным карбонильным атомом кислорода. Однако профили электронных спектров соединений (6б) и (11б) не значительно отличаются друг от друга. Это можно связать с характерной для сульфамидов тетраэдрической геометрией атома серы и, как следствие, выведением из копланарности гетероциклической части

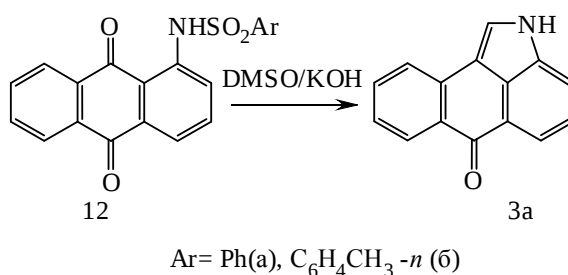
молекулы сультама (**116**), в отличие от других 1,9-конденсированных систем антрахинона (пирролантроны, антрапиридоны и проч.).

2.3. Циклизация 1-этил- и 1-арилсульфониламино-9,10-антрахинонов в среде КОН–ДМСО

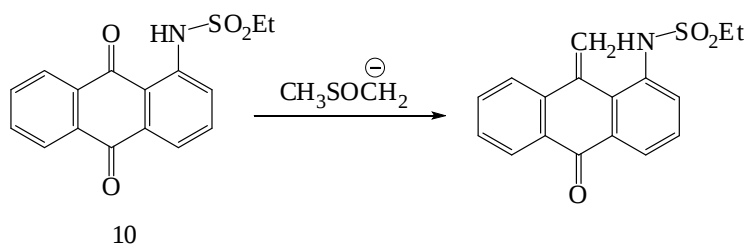
Установлено, что сульфамид (**10**) при выдержке в ДМСО в присутствии КОН при 100-110⁰С превращается в пирролантрон (**3а**), а не в предполагаемый 1-метил-2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-он (**3ж**).



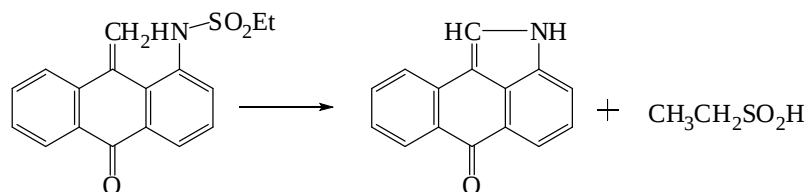
Подобным образом в данных условиях вели себя и 1-арилсульфониламиноантрахиноны (**12а,б**):



Очевидно, что реакция (**10,12**)→(**3а**) протекает по иному механизму, нежели превращение (**6а**)→(**3а**). Поскольку замена растворителя в системе КОН–ДМСО–амид (**10,12**) на тетраметиленсульфон не приводила к циклизации, мы предположили, что ДМСО в превращении сульфамидов (**10,12**) может выступать как реагент, атакующий карбонильную группу:

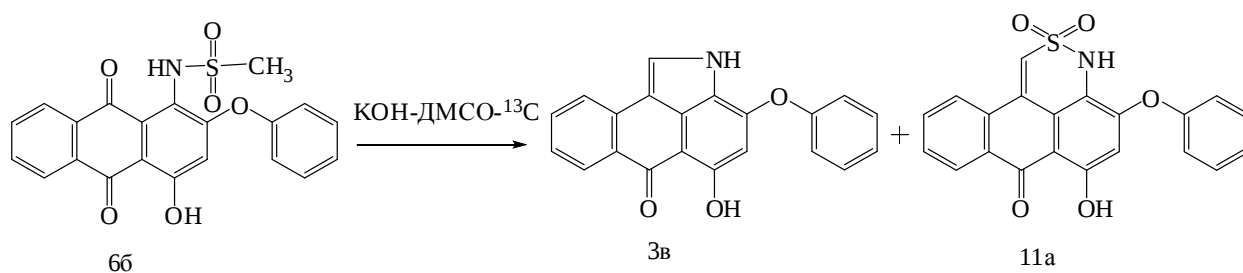


В дальнейшем возможно формирование пиррольного цикла, сопровождающееся отщеплением сульфонильного остатка, например, в виде сульфоновых кислот:



Для доказательства предложенной схемы превращения 1-этилсульфониламино-9,10-антрахинона (**10**) нами была проведена данная циклизация в растворе диметилсульфоксида, содержащего изотоп углерода ^{13}C (99 атом%). Для этого амид (**10**) нагревался в среде KOH – $\text{DMCO-}^{13}\text{C}$ в течение 6 часов при 110°C . Полученную суспензию нейтрализовали 5% раствором HCl и экстрагировали хлороформом. Раствор наносили на пластины Silufol и после хроматографирования собирали слой силикагеля, содержащий пирролантрон (**3a**). В дальнейшем силикагель обрабатывали эфиром, отфильтровывали и концентрированный раствор анализировали хромато-масс-спектрометрически. По данным анализа, пик молекулярного иона продукта, полученного в $\text{DMCO-}^{13}\text{C}$ соответствует 220 а.е.. В то же время молекулярная масса незамещенного пирролантрона, полученного по той же методике в немеченном DMCO , составляет 219 а.е..

На основании полученных данных можно утверждать, что диметилсульфоксид действительно принимает участие в превращении сульфамидов (**10,12**) в пирролантрон (**3a**). Однако эти результаты несколько противоречат высказанному ранее предположению об образовании промежуточных сультамов (**11**) при циклизации 1-метилсульфониламиноантрахинонов. При проведении реакции антрахинона (**66**) в среде KOH – $\text{DMCO-}^{13}\text{C}$ были выделены продукты (**3в**) и (**11б**), пики молекулярных ионов $[\text{M}]^+$ которых составляют 327 и 391 а.е., что соответствует молекулярной массе данных соединений при обычном изотопном составе их молекул.



Таким образом, циклизация 1-этил(арил)сульфониламино-9,10-антрахинонов в суспензии КОН в ДМСО связана с нуклеофильной активностью димсил-аниона. В то же время природа превращений 1-метилсульфониламино-9,10-антрахинонов в тех же условиях иная и сводится к внутримолекулярной конденсации.

3. Реакции 1-метилсульфонамино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов с вторичными аминами

С целью изучения диапазона найденных гетероциклизаций нами синтезированы функционализированные 1-метилсульфониламиноантрахиноны. Мы обнаружили, что антрахиноны (**66-д**) достаточно легко аминируются вторичными аминами при 55-95°C. Анализ ЯМР¹H и масс-спектров продуктов аминирования антрахинонов (**66-д**), свидетельствует о том, что реакция идет не по пути замещения арилоксигруппы, а путём замещения атома водорода.

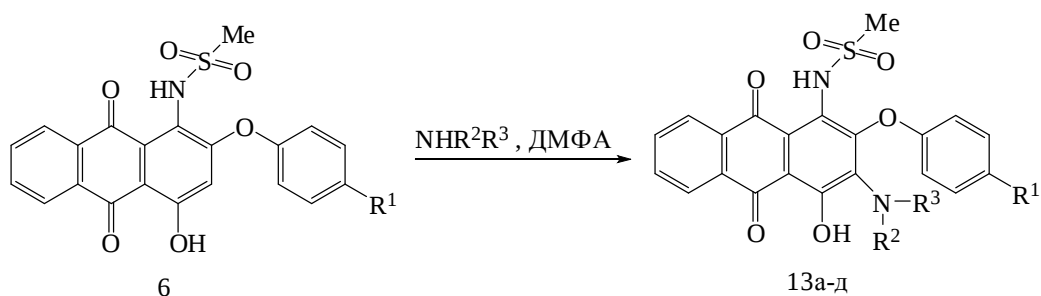
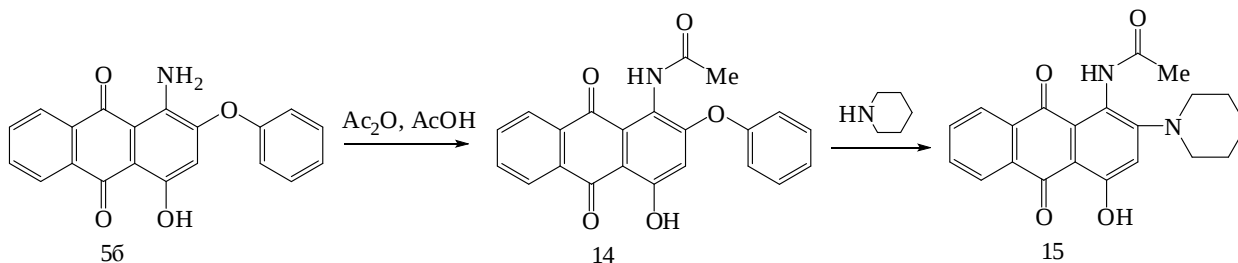


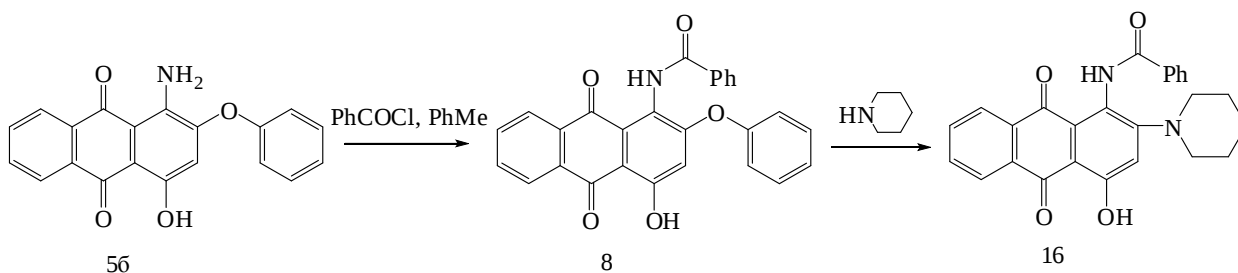
Таблица 1. Выходы 3-амино-2-арилокси-4-гидрокси-1-сульфониламино-9,10-антрахинонов (13)

Интересно то, что другие 1-амино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахиноны, содержащие кислотные остатки при атоме азота, достаточно легко замещают арилоксигруппу на

вводимый амин. Так, полученный нами по известной методике 1-ацетиламино-2-фенокси-4-гидрокси-9,10-антрахинон (**14**) вступал в реакцию с пиперидином в тех же условиях, что и соответствующее 1-мезиламинопроизводное (**66**). При этом, как свидетельствуют данные физико-химических методов анализа, продуктом реакции является 1-ацетиламино-2-пиперидино-4-гидрокси-9,10-антрахинон (**15**):



Подобным образом реагировал и 1-бензоиламино-2-фенокси-4-гидрокси-9,10-антрахинон (**8**).



Изменение направления атаки в субстратах (**66**) и (**14**) аминами трудно объяснить, если учитывать лишь различие в электроноакцепторных эффектах ацетильной и мезильной группы. Действительно, у хинонов (**66**) и (**14**) совпадают длинноволновые максимумы в электронных спектрах поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$ 436 нм). Одинаковый гипсохромный сдвиг (115 нм) при переходе от 1-амино-2-фенокси-4-гидрокси-9,10-антрахинона к веществам (**66,14**) свидетельствует о том, что электроноакцепторное влияние ацетильной и мезильной групп мало отличается. Химсдвиги протонов, находящихся в положении 3, субстратов (**66,14**) также практически совпадают (6.50 и 6.55 м.д. соответственно).

Квантово-химические расчеты, выполненные методом B3LYP/6-31G(d) с использованием программы GAUSSIAN-98 подтверждают сказанное выше. Величины зарядов потенциальных электрофильных центров в положениях 2 и 3, а также на атомах кислорода феноксигруппы в веществах (**66,14**) попарно практически совпадают (рис.1).

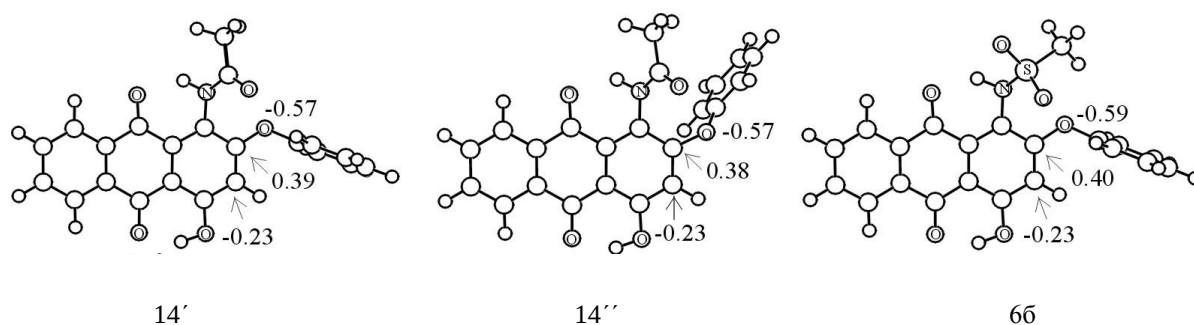
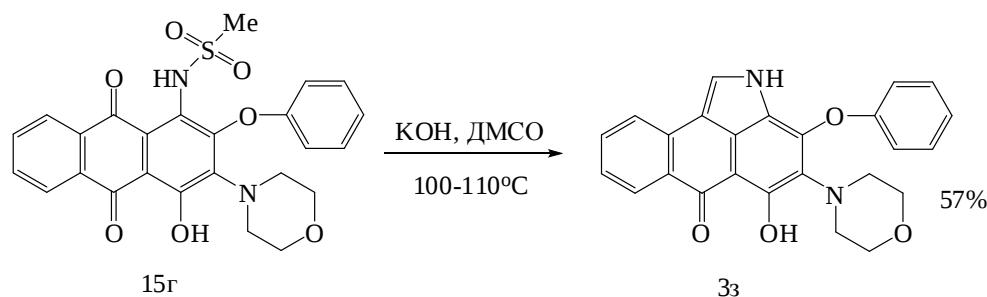


Рисунок 1. Структура конформеров амидов 66 и 14

На рисунке 1 приведены структуры двух наиболее термодинамически выгодных конформеров соединения **(14)** [**14'** и **14''**], которые отличаются ориентацией фенильной группы. Расчеты методом V3LYP показывают, что свободная энергия конформера (**14''**) всего на 12.55 кДж/моль выше, чем конформера (**14'**). В случае же антрахинона (**66**) метилсульфонильная группа вследствие своей объемной тетраэдрической структуры делает невозможным ориентацию фенильной группы, аналогичную структуре (**14''**). Поэтому различие в продуктах аминирования антрахинонов (**14**) и (**66**) можно объяснить следующим образом. Замещение арилокси группы на аминогруппу скорее всего протекает по типу S_NAr . При этом подход нуклеофила к потенциальному реакционному центру (атому углерода, связанному с фенокси группой) затруднен особенно существенно для конформеров (**14'**) и (**66'**). Соединения (**14**) могут подвергаться аминированию по положению 2 через конформер (**14''**), а соединения (**66**) – только с участием конформера (**66'**), в котором атака нуклеофила по положению 2 стерически сильно затруднена. Поэтому в этом случае более предпочтительной становится атака по атому углерода в третьем положении, которое пространственно более доступно.

Полученные 3-амино-4-гидрокси-1-мезиламино-2-фенокси-9,10-антрахиноны (**15**) также циклизовались в соответствующие 2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-оны (**3**):

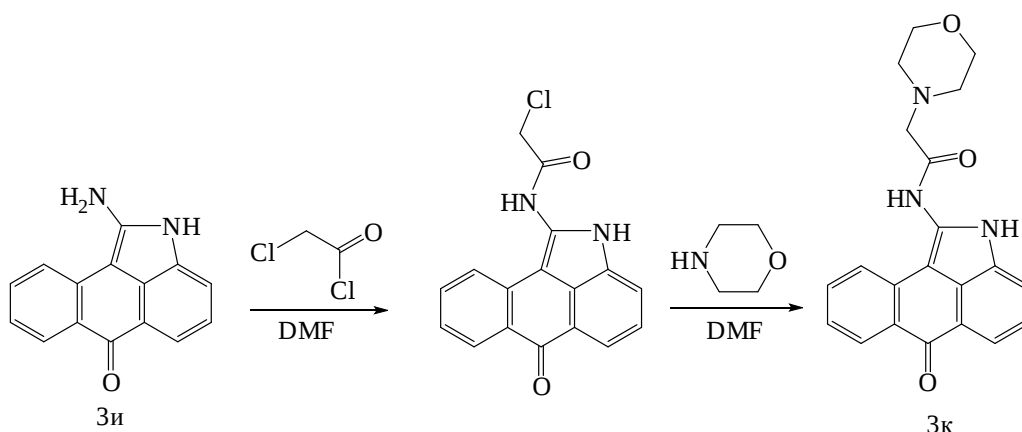


Полагаем, что полученные сульфонамиды (**15**) могут быть использованы в целях получения и других гетероциклических систем, синтез которых основан на превращениях 1-амино-9,10-антрахинонов и их производных. В данных реакциях сульфонильный остаток

в молекуле аминокантрахинонов может играть роль ориентирующего фактора для вводимого в молекулу амина и при необходимости может быть удален.

4. Функционализация 2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-онов

Поскольку нам удалось существенно повысить доступность 2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-онов представлялось интересным исследовать пути их модификации. 1-Амино-2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-он (**3и**) вводился в реакцию с хлорацетилхлоридом и последующие аминирование. Строение полученного [1-(2-морфолин-4-ил)ацетиламино]-2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-она (**3к**) доказано физико-химическими методами.



Индол (**3к**) проявил противовоспалительную активность при тестировании на белых беспородных мышах в лаборатории фармакологических исследований НИОХ СО РАН им. Н.Н. Ворожцова.

Выводы

1. *S,S*-Диметил- и *S*-метил-*S*-фенил-*N*-(9,10-антрахинон-1-ил)сульфоксимида в основных средах в полярных апротонных растворителях циклизуются в 2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-оны.
2. Мезилирование 1-амино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов в избытке метансульфохлорида протекает исключительно по аминогруппе и не затрагивает гидроксил, а в присутствии пиридина реакция протекает с участием и гидроксильной, и аминогруппы.
3. 1-Метилсульфониламино-9,10-антрахиноны в системах КОН–ДМСО, MeONa–ДМСО, КОН–тетраметилсульфон при нагревании претерпевают внутримолекулярное превращение в 2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-оны.
4. При выдержке 1-метилсульфониламино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов в ДМСО в присутствии КОН при 80-90⁰С получены неизвестные ранее *S,S*-диоксоантра[1,9-*cd*][1,2]тиазин-7-оны.
5. 1-Этил- и 1-арилсульфониламино-9,10-антрахиноны взаимодействуют с ДМСО в присутствии с КОН, что приводит к 2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-онам.
6. 1-Метилсульфониламино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахиноны аминируются вторичными аминами в ДМФА в положение 3, что отличается от поведения в данных условиях 1-ациламино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов и находится в соответствии с данными квантово-химических расчетов.
7. Получены 2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-оны, функционализированные по карбо- и гетероциклическим фрагментам.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах

1. Горностаев, Л.М. Синтез 6-оксо-6*H*-нафто[1,2,3-*cd*]индолов. / Горностаев Л.М., Береснев В.А., Лаврикова Т.И., Мезрина И.Л. // Журнал органической химии. – 2004. – т. 40 – вып. 4. – С.555-556.
2. Горностаев, Л.М. Простой путь к 2,6-дигидронафто[1,2,3-*cd*]индол-6-онам. / Горностаев Л.М, Береснев В.А. // Журнал органической химии. – 2006. – т. 42 – вып. 4. – С.632-633.
3. Береснев, В.А. Особенности циклизации 1-алкил(арил)сульфониламино-9,10-антрахинонов в нафто[1,2,3-*cd*]индол-6(2*H*)-оны. / Береснев В.А., Горностаев Л.М. // Журнал органической химии. – 2008. – т. 44 – вып. 10. – С.1531-1533.
4. Береснев, В.А. О реакциях 1-ацил- и 1-мезиламино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов с вторичными аминами. / Береснев В.А., Соколова М.С., Грицан Н.П., Горностаев Л.М. // Журнал органической химии. – 2008. – т. 44 – вып. 10. – С.1514-1517.
5. Соколова, М.С. Ацетилирование 1-амино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов. Циклизация *N*-ацетилпроизводных 1-амино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов в 4-арилокси-6-гидрокси-3*H*-нафто[1,2,3-*d,e*]хинолин-2,7-дионы. / Соколова М.С., Береснев В.А., Каргина О.И., Горностаев Л.М. // Журнал органической химии. – 2008. – т. 44 – вып. 11. – С.1654-1658.
6. Береснев, В.А. Синтез и циклизация амидов сульфокислот антрахинонового ряда. / Береснев В.А., Говди А.И., Давыдова М.П., Горностаев Л.М. // Молодежь и химия: Материалы Всероссийской научной конференции. – Красноярск, КГУ, 2003 – с.128-132.
7. Береснев, В.А. Внутримолекулярная гетероциклизация 1-алкилсульфонил-аминоантрахинонов в 6*H*-6-оксонафто[1,2,3-*cd*]индолы. / Береснев В.А., Говди А.И., Давыдова М.П., Горностаев Л.М. // VII Научная школа-конференция по органической химии: Сб. тезисов – Екатеринбург, УГТУ – УПИ, 2004 – с.225.
8. Gornostaev, L.M. Synthesis of pyrrolanthrones and molecular rearrangements of 3-N-nitrozoalkylamino-anthra[1,9-*cd*]izoxazol-6-ones. / Gornostaev L.M., Beresnev V.A., Lavrikova T.I., Arnold E.V., Stepanov A.A., Vasilevsky S.F. // 9th Ibn Sina International conference on pure and applied heterocyclic chemistry. Egypt. – 2004 – p.54.
9. Соколова, М.С. Некоторые 1,2- и 1,9-гетероциклизации 1-амино-9,10-антрахинонов. / Соколова М.С., Береснев В.А., Горностаев Л.М. // Международная конференция по химии гетероциклических соединений посвященная 90-летию со дня рождения А.Н. Коста: Сб. тезисов – Москва, МГУ, 2005 – с.309

10. Береснев, В.А. S,S-диоксоантра[1,9-cd][1,2]тиазин-7-оны – новая гетероциклическая система. / Береснев В.А., Горностаев Л.М., Лаврикова Т.И. // International Symposium Advanced science in organic chemistry. Sudak: ChemBridge. – 2006 – C-020
11. Арнольд, Е.В. Новые пути синтеза и некоторые химические свойства производных антрахинона, конденсированных с пиррольным и тиазольным циклами. / Арнольд Е.В., Береснев В.А., Лаврикова Т.И., Долгушина Л.В., Соколова М.С., Горностаев Л.М. // Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений: Материалы международной конференции «Азотсодержащие гетероциклы», Т. 1 – М., 2006 – с. 256-258.
12. Береснев, В.А. Синтез и свойства продуктов ацетилирования и мезилирования 1-амино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов. / Береснев В.А., Соколова М.С., Горностаев Л.М. // Современные проблемы органической химии: Материалы Всероссийской научной конференции, посвященной 100-летию академика Н.Н. Ворожцова – НИОХ СО РАН, Новосибирск – 2007 – с.117.
13. Горностаев, Л.М. Особенности аминирования некоторых 1-ацил- и мезиламиноантрахинонов. / Горностаев Л.М., Береснев В.А., Соколова М.С. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Сб. тезисов – М., 2007 – с.273.
14. Береснев, В.А. Об особенности циклизации 1-алкилсульфониламино-9,10-антрахинонов в пирролантроны. / Береснев В.А. // «Химия и химическая технология в XXI веке». Тезисы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. – Томск: Изд. ТПУ. – 2008. – с.98-99.