

*На правах рукописи*

**БУЛГАКОВА НАДЕЖДА АНАТОЛЬЕВНА**

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ 9,10-АНТРАХИНОНА,  
СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗЬ АЗОТ-АЗОТ**

(02.00.03 - органическая химия)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск - 2002

Работа выполнена выполнена в Красноярском государственном педагогическом университете на кафедре химии

Научный руководитель : доктор химических наук,  
профессор Горностаев Л.М.

Официальные оппоненты : доктор химических наук,  
профессор Филимошкин А.Г.  
кандидат химических наук,  
Савельев В.А.

Ведущая организация : Кемеровский государственный университет

Защита диссертации состоится 11 декабря 2002 года в 14 часов 30 минут в ауд. 202 на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при Томском политехническом университете по адресу : 634050, Томск, пр.Ленина 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ТПУ.

Автореферат разослан 11 ноября 2002 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.х.н., доцент

Гиндуллина Т.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Производные 9,10-антрахинона являются одними из важнейших классов органических соединений, нашедших применение в практической деятельности человека. В наибольшей степени производные антрахинона используются как красители, а с развитием новых отраслей науки и техники они нашли применение в цветной фотографии и электрофотографии, лазерной технике, жидкокристаллических и фотохромных материалах. В ряду антрахинона обнаружены и биологически активные соединения. Достаточно большое число соединений антрахинонового ряда содержится в растениях, животных, а также микроорганизмах, среди них - природные антибиотики антрациклины и кидамицины. В связи с этим все более возрастает интерес к производным антрахинона как соединениям, перспективным для многопланового использования, что является стимулом для исследований по разработке методов синтеза замещенных антрахинонов. Некоторые классы производных антрахинона остаются малоизученными, к ним следует отнести азосоединения и триазены на основе 9,10-антрахинона. В свою очередь азосоединения и триазены других рядов являются чрезвычайно интересными и важными объектами исследований как с практической, так и с теоретической точек зрения, поэтому интерес к азосоединениям и триазенам ряда антрахинона представляется нам вполне оправданным.

*Актуальность темы.* Актуальными представляются разработка методов синтеза азо- и триазеноантрахинонов, изучение их химических свойств и выявление среди них соединений, полезных для практического использования.

*Цель работы.* Изучение структуры азосоединений, триазенов, триазенокислородов ряда 9,10-антрахинона, потенциально способных к существованию в различных таутомерных формах, с использованием физико-химических методов; изучение реакционной способности этих соединений в нейтральных и основных средах, в частности возможности внутримолекулярной гетероциклизации триазеноантрахинонов в антра триазолы.

*Научная новизна.* Изучено влияние структурных факторов на положение таутомерного равновесия в гидроксарилазоантрахинонах; установлена высокая нуклеофильная подвижность хлора в ряду 1-арилазо-4-хлорантрахинонах по отношению к аминам; подтверждено влияние перикарбонильного атома кислорода на положение таутомерного равновесия в 1-арилазо- и 1-триазеноантрахинонах; обнаружена новая реакция циклизации 1-арил-3-антрахинонилтриазенов в 3-арилантра[1,2-d]триазол-6,11-дионы; на основании кинетических данных предложен возможный механизм найденной гетероциклизации.

*Практическая значимость* работы состоит в разработке нового спо-

соба получения 1-арилазо-4-акиламиноантрахинонов. Получена группа 1-триазеноантрахинонов, содержащих в четвертом положении различные заместители. Циклизация синтезированных триазенов приводит к новой группе азотистых гетероциклов ряда 9,10-антрахинона - 3-арилантра[1,2-d]триазол-6,11-дионам, перспективным для испытания их биологической активности.

*Публикации.* По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи.

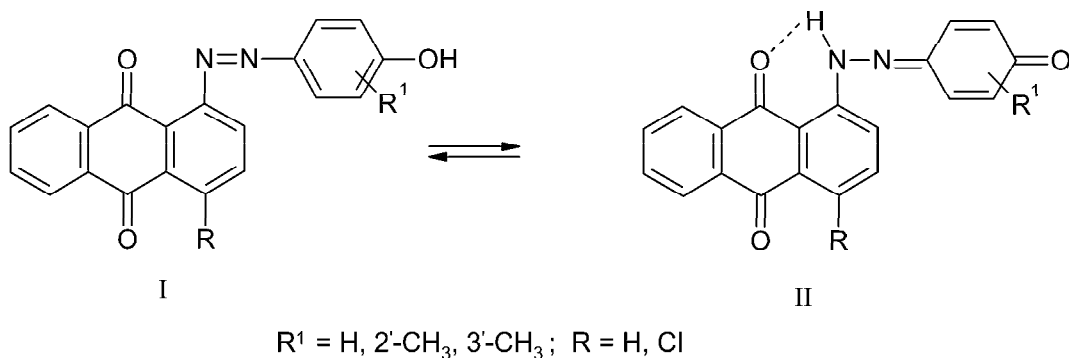
*Апробация.* Материалы диссертации доложены на 7 международной конференции по органическим красителям и пигментам "Colorchem' 98" (Республика Чехия, Spindleruv-Mlyn, 1998), на молодежной научной школе по органической химии (Екатеринбург, 1998), на школе молодых ученых "Органическая химия в XX веке" (Звенигород, 2000), на 7 международной конференции по фундаментальной и прикладной химии гетероциклов (Египет, Александрия, 2000), на XIX европейском коллоквиуме по химии гетероциклов (Португалия, Авейро, 2000), на 18 международном конгрессе по химии гетероциклов (Япония, Йокогама, 2001), на молодежной научной школе - конференции "Актуальные проблемы органической химии" (Новосибирск, 2001), на научной конференции, посвященной 70-летию со дня рождения акад. Колтюга В.А. "Современные проблемы органической химии" (Новосибирск, 2001), на III международной научно-практической конференции студентов и аспирантов "Молодежь и наука XXI века" (Красноярск, 2002).

*Структура и объем работы.* Диссертационная работа изложена на 105 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав (обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальная часть) и выводов. Список цитируемой литературы включает 138 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### I.1. Синтез, структура и азо-хинонгидразонная таутомерия гидроксиазосоединений на основе 9,10-антрахинона

Азо-хинонгидразонная таутомерия 4-гидроксиарилазосоединений является классическим примером таутомерных систем. Для 1-(4-гидроксиарилазо)-9,10-антрахинонов (I) также характерна азо-хинонгидразонная таутомерия. В органических растворителях они находятся в состоянии равновесия с соответствующими антрахинонилгидразонами 1,4-бензохинонов (II). На положении таутомерного равновесия существенно сказывается полярность растворителя. Так, в малополярных растворителях, таких как хлороформ, равновесие практически полностью сдвинуто в сторону хинонгидразонной формы (II). Причиной этому является образование внутримолекулярной водородной связи между пери-карбонильной группой антрахинонового кольца и NH фрагментом. В полярном растворителе диметилформамиде зафиксировано существование азоформы (I).

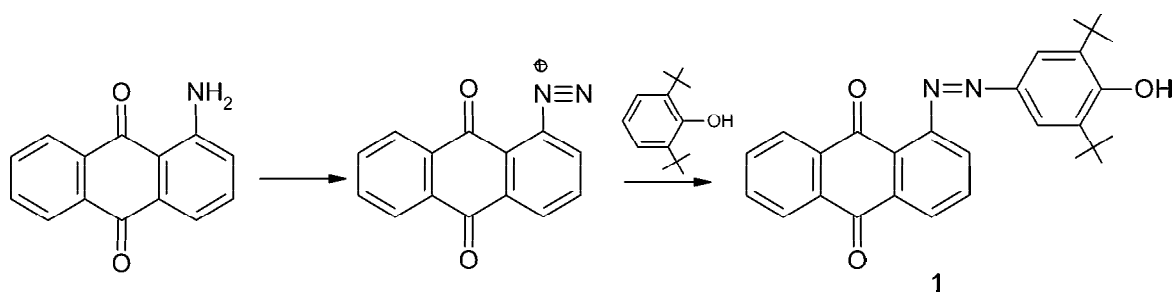


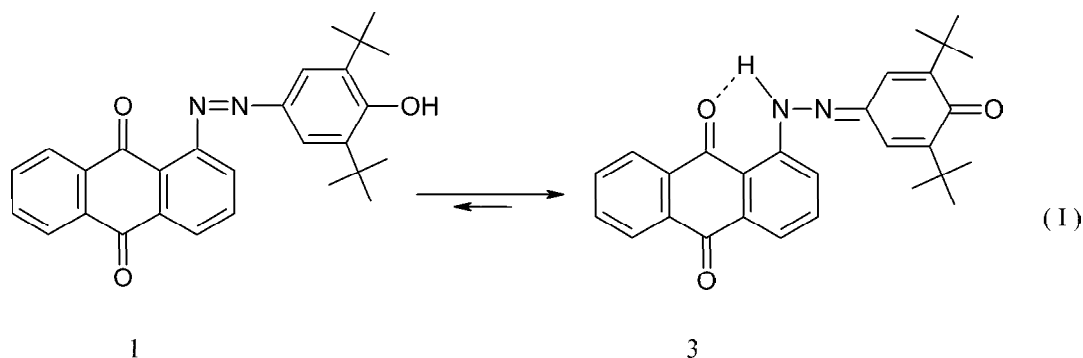
Наличие метильной группы как во втором, так и в третьем положении гидроксифенильного кольца не оказывает заметного влияния на положение равновесия ( $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$ ). В то же время известно, что введение таких объемных заместителей как трет-бутильные и изопропильные группы в орто-положение к гидроксигруппе в азосоединениях бензольного ряда, заметно смещает положение таутомерного равновесия в сторону хиноидной формы.

### 1.1.1. Синтез

#### 1-(4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенилазо)-9,10-антрахинона

Для выяснения характера влияния на положение таутомерного равновесия объемных трет-бутильных групп, находящихся в орто-положениях к гидроксигруппе в азосоединении антрахинонового ряда, мы синтезировали 1-(4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенилазо)-9,10-антрахинон (1) с выходом 81% сочетанием сульфата антрахинонилдiazония с 2,6-ди-трет-бутилфенолом в водно-диметилформамидном растворе в присутствии карбоната калия и изучили его спектральные свойства. Строение соединения (1) установлено методами ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ , УФ спектроскопии, подтверждено данными элементного анализа. Соединение (1), как в хлороформе, так и в диметилсульфоксиде, находится в хинонгидразонной форме (3).





Длинноволновой максимум поглощения 1-(4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутил-фенилазо)-9,10-антрахинона (518 нм) существенно отличается по положению от соответствующего максимума азоформы 1-(4-гидроксифенилазо)-9,10-антрахинона (336 нм) и находится вблизи максимума поглощения гидразонной формы последнего (500 нм), что свидетельствует о существовании соединения (1) в форме 9,10-антрахинон-1-ил-гидразона 3,5-ди-трет-бутил-1,4-бензохинона (3).

В ИК спектре образца (1) в кристаллическом состоянии, а также в растворе хлороформа, в области  $3000 - 3140 \text{ см}^{-1}$  присутствует малоинтенсивная полоса поглощения валентных колебаний фрагмента  $NH$ , а также две полосы валентных колебаний карбонильных групп, участвующей в образовании водородной связи - в области  $1635 \text{ см}^{-1}$ , и свободной - в области  $1674 \text{ см}^{-1}$ .

Данные спектров ЯМР  $^1H$  соединения (1) приведены в таблице 1. Неэквивалентность атомов водорода в положениях 2 и 6, а также трет-бутильных групп в положениях 3 и 5 фенильного кольца, однозначно свидетельствует о том, что соединение (1) находится в таутомерной форме (3), так как именно в этом случае отсутствует возможность свободного вращения фенильного кольца относительно связи  $C-N$ . Наличие в слабом поле сигнала атома водорода фрагмента  $NH$ , связанного сильной внутримолекулярной водородной связью, в области 13.7 м.д. как в хлороформе, так и в диметилсульфоксиде, подтверждает этот вывод.

### 1.1.2. Синтез 1-(2-гидрокси-1-нафтилазо)-9,10-антрахинонов

Известно, что в случае орто-гидроксиазосоединений нафталинового ряда, влияние растворителей на положение таутомерного равновесия азоформа  $\rightleftharpoons$  хинонгидразонная форма заметно меньше, чем в случае пара-гидроксиазосоединений, так как оно в значительной степени сдвинуто в сторону об-

Таблица 1: Данные спектров ЯМР  $^1H$  соединений (1, 2 а-с) ( $\delta$ , м.д.)<sup>1</sup>

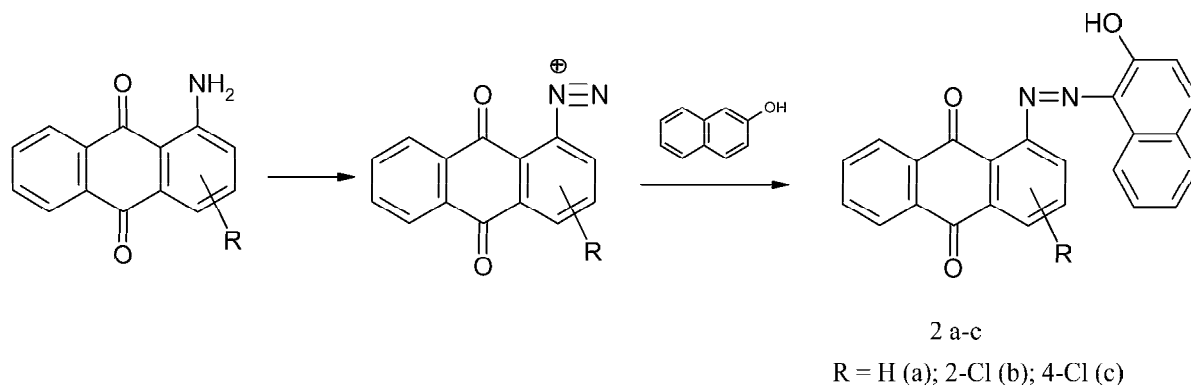
| $N^0$ соединения | Растворитель | $H^2$ | $H^3$ | $H^4$ | $H^5$ | $H^6$ | $H^7$ | $H^8$ | 3,5 – $C(CH_3)_3$ | $H^{6'}$ | $H^{2'}$ | $NH$ |
|------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|----------|----------|------|
| 1                | $CDCl_3$     | 7.94  | 7.70  | 8.25  | 8.29  | 7.16  | 7.16  | 8.29  | 1.33, 1.44        | 7.11     | 7.51     | 13.7 |
|                  | $DMCO$       | 7.95  | 7.95  | 8.25  | 8.25  | 7.95  | 7.95  | 8.25  | 1.31, 1.41        | 7.16     | 7.56     | 13.7 |

| $N^0$ соединения | Растворитель | $H^2$ | $H^3$ | $H^4$ | $H^5$ | $H^6$ | $H^7$ | $H^8$ | $H^{3'}$ | $H^{4'}$ | $H^{5'}$ | $H^{6'}$ | $H^{7'}$ | $H^{8'}$ | $NH$  |
|------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| 2a               | $CDCl_3$     | 8.10  | 7.89  | 8.68  | 8.30  | 7.80  | 7.80  | 8.30  | 6.70     | 7.60     | 7.44     | 7.36     | 7.48     | 8.48     | 17.01 |
|                  | $DMCO$       | 8.07  | 8.03  | 8.80  | 8.22  | 7.90  | 7.70  | 8.22  | 6.70     | 7.92     | 7.68     | 7.51     | 7.60     | 8.46     | 16.80 |
| 2b               | $CDCl_3$     | 7.80  | 8.63  | -     | 8.44  | 7.80  | 7.80  | 8.25  | 6.71     | 7.62     | 7.40     | 7.24     | 7.48     | 8.37     | 17.0  |
|                  | $DMCO$       | 7.99  | 8.37  | -     | 8.16  | 7.95  | 7.95  | 8.26  | 6.68     | 7.19     | 7.68     | 7.51     | 7.60     | 8.43     | 16.8  |
| 2c               | $CDCl_3$     | -     | 7.68  | 8.10  | 8.36  | 7.76  | 7.76  | 8.25  | 6.76     | 7.64     | 7.48     | 7.36     | 7.44     | 8.40     | 16.4  |
|                  | $DMCO$       | -     | 8.16  | 8.13  | 8.19  | 7.95  | 7.95  | 8.19  | 6.86     | 7.99     | 7.76     | 7.48     | 7.55     | 8.33     | 15.8  |

<sup>1</sup>Мультиплетность сигналов соответствует структуре соединения

разования хинонгидазонных форм, что объясняется возникновением сильной внутримолекулярной водородной связи, стабилизирующей хинонгидазонную форму. В случае орто-гидроксинафтилазосоединений антрахинонового ряда также следует ожидать значительного смещения таутомерного равновесия в сторону хинонгидазонной формы, учитывая наличие перикарбонильного атома кислорода.

С целью проверки этих предположений нами были синтезированы 1-(2-гидрокси-1-нафтилазо)-9,10-антрахиноны (2 а-с).



Синтез этих соединений проводился аналогично синтезу антрахинонил-гидразона 3,5-ди-трет-бутил-1,4-бензохинона (3). Выход (2а-с) 75-90%. В ИК спектрах образцов соединений (2 а-с), снятых в таблетке КВг и в хлороформе, в области 3000 - 3030 см<sup>-1</sup> присутствует малоинтенсивная полоса поглощения валентных колебаний группы NH, участвующей в образовании водородной связи с карбонильной группой антрахинонового либо нафтохинонового кольца.

Данные спектров ЯМР <sup>1</sup>H соединений (2 а-с) представлены в таблице 1. Присутствие слабополюного сигнала протона фрагмента NH в области 16.4 и 17.0 м.д. в хлороформе и в области 15.8 и 16.8 м.д. в диметилсульфоксиде свидетельствует о существовании прочной внутримолекулярной водородной связи, а, следовательно, подтверждает существование соединений (2 а-с) в хинонгидразонной форме (4) в том и другом растворителе. О том, что в образовании внутримолекулярной водородной связи принимает участие не только карбонильная группа антрахинонового кольца, но и нафтохинонового, свидетельствует химический сдвиг углеродного атома 2' нафтохинонового фрагмента в спектре ЯМР <sup>13</sup>C соединения (2b), снятого в хлороформе и диметилсульфоксиде и равный 180.0 и 180.6 м.д. соответственно (Табл. 2). Сигнал, отвечающий химическому сдвигу C'<sub>2</sub> нафтохинонового кольца соединения (2b), находится в той же области, что и сигнал C'<sub>2</sub> нафтохинонового фрагмента 4-нитро-фенилазонафтола-2, находящегося в хинонгидразонной форме, т.е. в области 180.0 м.д., что характерно для кето-группировки в хиноидном цикле.

Таблица 2: Данные спектров ЯМР <sup>13</sup>C соединения (2b)<sup>2</sup>

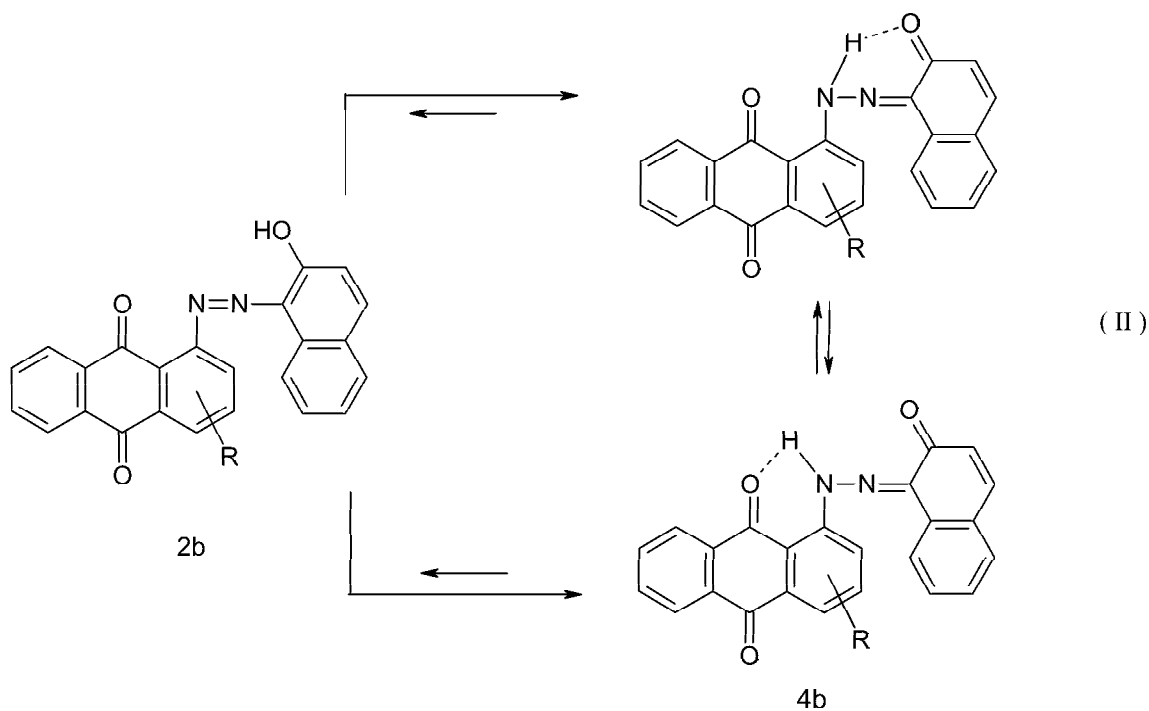
| Растворитель             | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> | C <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> | C <sub>10</sub> | C <sub>11</sub> | C <sub>12</sub> |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <i>CDCl</i> <sub>3</sub> | 141.9          | 125.9          | 135.6          | 122.3          | 127.1          | 134.1          | 134.1          | 124.3          | 183.6          | 182.0           | 134.3           | 133.7           |
| <i>DMCO</i>              | 142.1          | 126.6          | 137.2          | 123.4          | 127.7          | 134.3          | 134.5          | 125.2          | 184.6          | 182.7           | 134.1           | 134.4           |

| Растворитель             | C <sub>13</sub> | C <sub>14</sub> | C' <sub>1</sub> | C' <sub>2</sub> | C' <sub>3</sub> | C' <sub>4</sub> | C' <sub>5</sub> | C' <sub>6</sub> | C' <sub>7</sub> | C' <sub>8</sub> | C' <sub>9</sub> | C' <sub>10</sub> |
|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| <i>CDCl</i> <sub>3</sub> | 117.4           | 132.7           | 131.9           | 180.0           | 126.6           | 142.5           | 129.5           | 127.5           | 128.8           | 122.4           | 132.9           | 128.6            |
| <i>DMCO</i>              | 117.6           | 132.7           | 131.9           | 180.6           | 127.1           | 143.0           | 129.8           | 127.5           | 129.1           | 121.8           | 133.5           | 128.8            |

<sup>2</sup>Мультиплетность сигналов соответствует структуре соединения



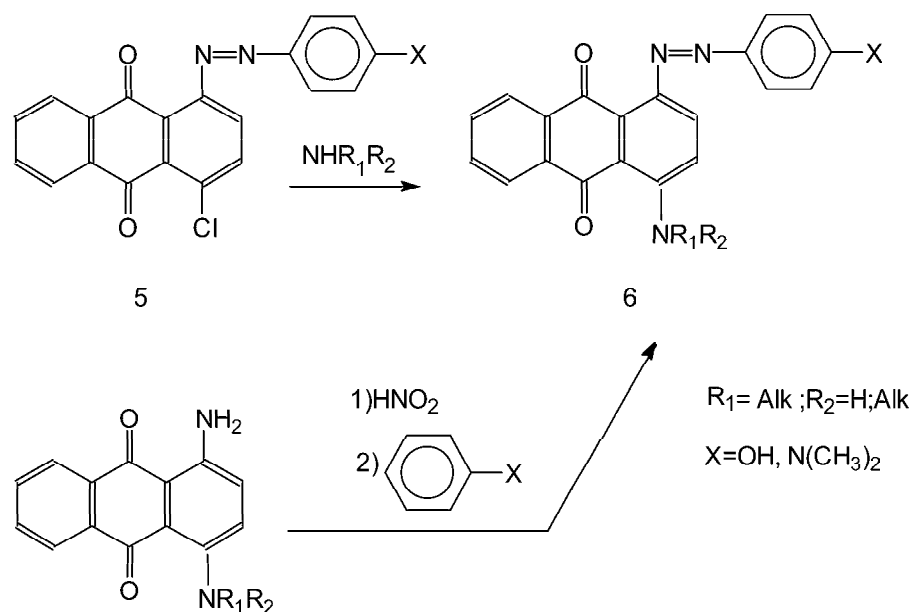
Таким образом, изученные нами соединения (1,2 а-с), потенциально способные к азо-хинонгидразонной таутомерии, в действительности существуют в форме гидразонов (3,4), что объясняется в значительной степени наличием в молекулах данных соединений пери-карбонильной группы антрахинонового ядра.



### I.1.3. Синтез

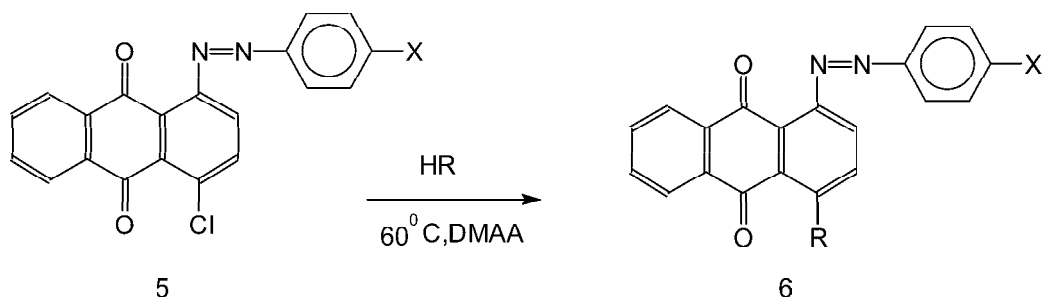
#### 1-(4-гидроксифенилазо)-4-алкиламино-9,10-антрахинонов

Выше было рассмотрено влияние структурных факторов азосоставляющей гидроксизосоединений антрахинонового ряда на положение таутомерного равновесия. Влияние же структурных факторов антрахинонового фрагмента на возможность существования таутомерных форм до сих пор не изучалось. Известно, что присутствие хлора в антрахиноновом кольце 1-(4-гидроксифенилазо)-9,10-антрахинона как-либо на состоянии таутомерного равновесия (I $\rightleftharpoons$ II) не сказывается. В то же время различные донорные заместители, в том числе аминогруппы, оказывают заметное влияние на положение таутомерного равновесия гидроксизосоединений бензольного ряда. Поэтому одной из целей нашей работы явился синтез и изучение структуры 1-(4-гидроксифенилазо)-4-амино-9,10-антрахинонов. Возможными представлялись следующие пути синтеза этих соединений.

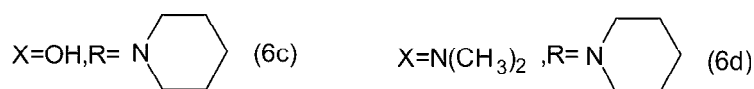
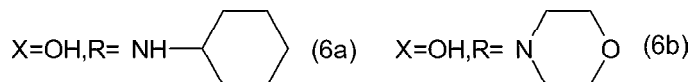


Классический путь - диазотирование 1-амино-4-арил(алкил)аминоантрахинонов и сочетание полученных солей диазония с фенолом или аминами оказался мало пригодным, поскольку вместо ожидаемых продуктов азосочетания были выделены продукты других превращений диазотированных 1-амино-4-алкиламиноантрахинонов. Синтез 1-арилазо-4-алкиламиноантрахинонов (6 a-d) осуществлен путем аминирования соответствующих хлоразосоединений (5 a,b). Аминирование субстратов (5 a,b) проводили в диметилформамиде при температуре 60 - 80<sup>0</sup>С, в диметилацетамиде при 50 - 60<sup>0</sup> С с десятикратным избытком алкиламина. Выделенный осадок хроматографировали на колонке (силикагель, хлористый метилен). Выходы соединений (6a-d) 37-40%. Строение соединений (6 a-d) подтверждено спектральными методами. В ИК спектрах соединений (6 a-c), снятых в вазелиновом масле, присутствует полоса валентных колебаний *ОН* группы в области 3180 см<sup>-1</sup>, в спектре соединения (6a) в области 3180 - 3250 см<sup>-1</sup> наблюдается широкая малоинтенсивная полоса валентных колебаний групп *ОН*, *NH*, а также две полосы валентных колебаний карбонильных групп антрахинонового ядра, в области 1618 см<sup>-1</sup> - связанной водородной связью, в области 1645 см<sup>-1</sup> - свободной. В спектрах соединений (6 b-d) присутствует только одна полоса валентных колебаний карбонильной группы, в области 1650 см<sup>-1</sup> для соединений (6 b,c), в области 1645 см<sup>-1</sup> - для соединения (6d).

Сравнивая электронные спектры поглощения (6 a-c) в различных растворителях, а также их ЯМР <sup>1</sup>Н спектры с ЯМР <sup>1</sup>Н спектрами подобных гидроксарилазосоединений, не содержащих аминзаместителей, мы пришли к



X=OH (5a), X=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5b)



выводу, что для 1-(4-гидроксифенилазо)-4-алкиламино-9,10-антрахинонов также характерна азо-хинонгидазонная таутомерия. Так, в ЯМР <sup>1</sup>H спектрах соединений (6 а-с), записанных в диметилсульфоксиде, сигналы ароматических протонов находятся в области 6.8 - 8.4 м.д., а уширенный слабopольный сигнал протона в области 10.03 - 10.15 м.д., очевидно, соответствует протону гидроксильной группы азоформы данных соединений, поскольку в этой же области (10.36 м.д.) находится сигнал протона гидроксильной группы 1-(4-гидроксифенилазо)-9,10-антрахинона. В хлороформе ароматические сигналы протонов остаются в той же области, но слабopольный сигнал протона регистрируется в области 14.3 - 14.5 м.д., что свидетельствует о возникновении прочной внутримолекулярной водородной связи хинонгидазонной формы соединений (6 а-с). На рисунке 1 представлены электронные спектры поглощения соединения (6b) в диметилсульфоксиде и четыреххлористом углероде. Переход из азоформы (диметилсульфоксид,  $\lambda_{max} = 402$  нм) в хинонгидазонную сопровождается bathochromic сдвигом (около 80 нм), наблюдающимся в малополярных растворителях - хлороформе ( $\lambda_{max} = 487$  нм), четыреххлористом углероде ( $\lambda_{max} = 480$  нм). Такой же эффект наблюдался ранее и для 1-(4-гидроксифенилазо)-9,10-антрахинона. Но в отличие от исследованного ранее примера, как в хинонгидазонной, так и в азоформе соединений (6 b,c) в электронных спектрах поглощения имеется плечо (в диметилсульфоксиде при  $\lambda_{max} = 518$  нм, в хлороформе при  $\lambda_{max} = 602$  нм), очевидно соответствующее переносу заряда аминофрагмента в антрахиноновую

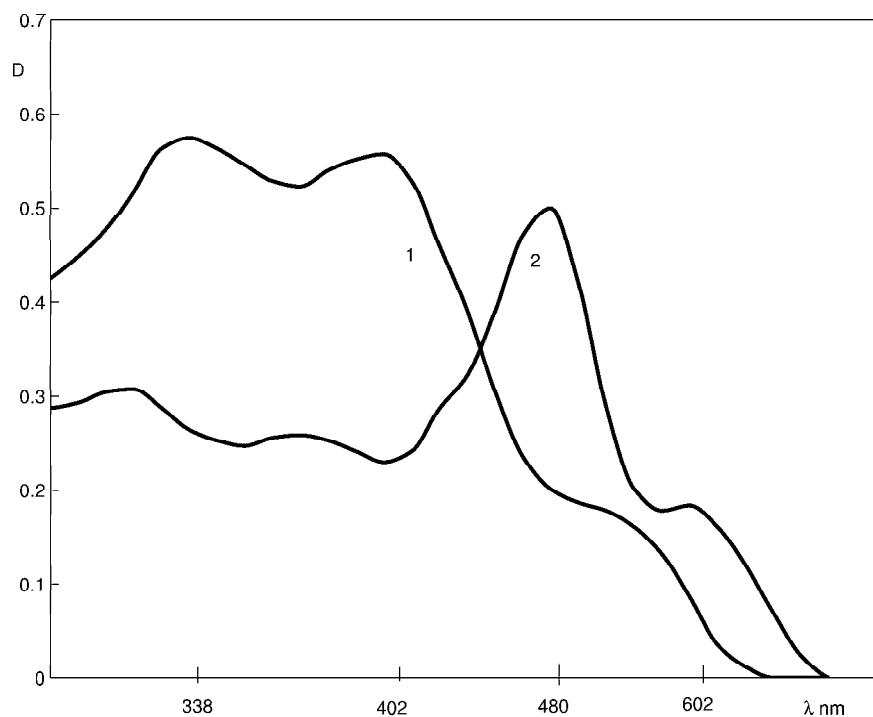


Рис. 1: Электронные спектры поглощения 1-(4-гидроксифенилазо)-4-морфолино-9,10-антрахинона (6b): 1 - в диметилсульфоксиде, 2 - в хлороформе.  $c = 0.3 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

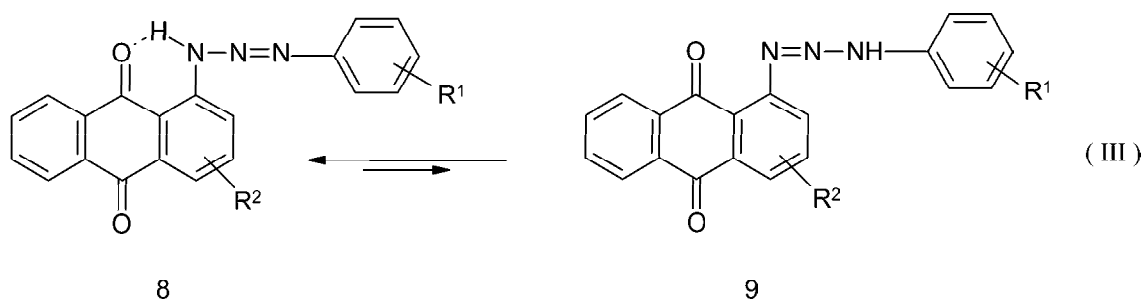
часть молекулы. Подобный профиль имеют электронные спектры поглощения и других соединений (6).

Таким образом, нами синтезирована новая группа 1-(4-гидроксифенилазо)-4-циклоалкиламиноантрахинонов (6 а-с) путем нуклеофильного замещения хлора в 1-(4-гидроксифенилазо)-4-хлорантрахиноне (5а) без участия катализатора; заметное влияние на подвижность атома хлора антрахинонового кольца соединений (5а) оказывает азогруппа, находящаяся в пара-положении по отношению к хлору и способствующая нуклеофильному замещению галогена; установлено наличие азо-хинонгидразонной таутомерии для 1-(4-гидроксифенилазо)-4-циклоалкиламиноантрахинонов (6 а-с), причем присутствие в положении 4 антрахинонового кольца алкиламиногруппы как-либо заметно не сказывается на положении таутомерного равновесия; существенное влияние на образование таутомерных форм оказывают объемные заместители фенильного кольца, находящиеся в орто-положении к гидроксильной группе в соединении (1), полностью сдвигая возможное таутомерное равновесие в сторону образования хинонгидразонной формы (3) независимо от полярности растворителя; стабилизация хиноидной формы различных азоантрахинонов особенно эффективна, если арилазофрагмент находится в пери-положении по отношению к карбонильной группе, так как возникает возможность образования внутримолекулярной водородной связи; существование 1-(4-гидроксинафтилазо)антрахинонов (2 а-с) только в хинонгидразонной форме в различных растворителях

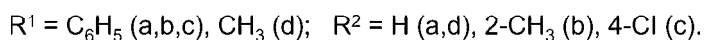
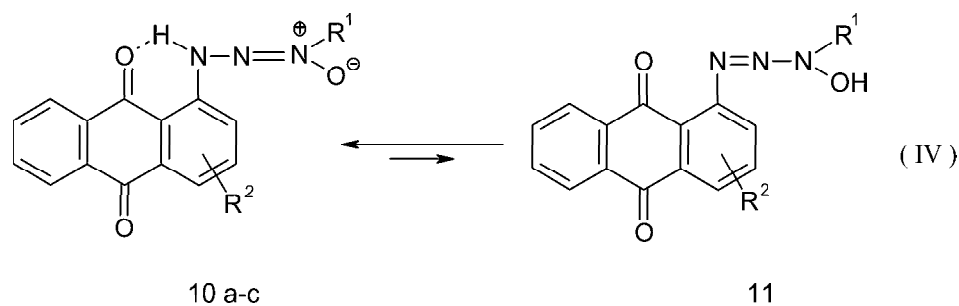
еще раз подтверждает тот факт, что на положение таутомерного равновесия значительное влияние оказывает структура гидроксиарильного заместителя азосоединений.

## 1.2. Синтез, структура и таутомерия 1-арил-3- антрахинонил- и 1-антрахинонил-3,3-гидроксиарилтриазенов

Существование двузамещенных арилантрахинонилтриазенов, также как и гидроксиарилазосоединений, возможно в двух таутомерных формах (8) и (9).

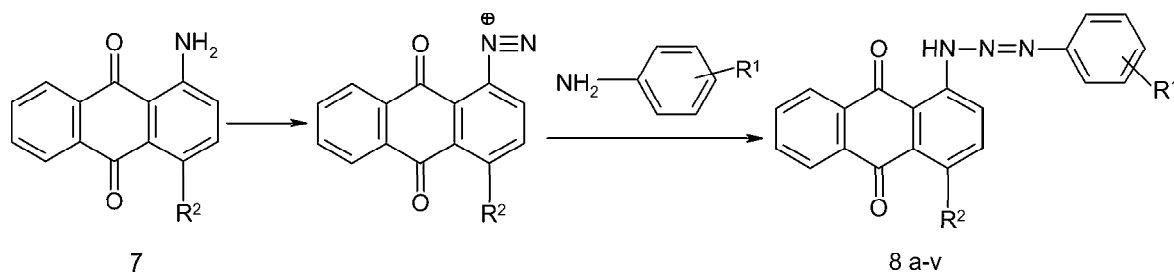


То же относится и к трехзамещенным 1-антрахинонил-3,3-гидрокситриазенам (11), которые могут находиться в форме *N*-оксидов (10).



Как известно из литературных источников, положение таутомерного равновесия во многом определяется структурными факторами. Одним из таких важных факторов, способствующим смещению равновесия в сторону хинонгидразонной формы в случае 1-(4-гидроксиарилазо)-9,10-антрахинонов, является наличие пери-карбонильного атома кислорода антрахинонового кольца и, как следствие, возможность образования прочной внутримолекулярной водородной связи, стабилизирующей одну из таутомерных форм.

Такое же влияние пери-карбонильного атома кислорода на положение таутомерного равновесия (III, IV) можно было бы ожидать и в случае арил-антрахинонилтриазенов. Нами был синтезирован ряд антрахинонилтриазенов и изучены их некоторые физико-химические свойства.



$R^1 = \text{H}$  (a,d,e,i,o), 2- $\text{CH}_3$  (j,p), 3- $\text{CH}_3$  (g,k,q), 4- $\text{CH}_3$  (b,h,l,r), 2,4,6-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> (c), 4- $\text{OCH}_3$  (u), 4- $\text{OC}_2\text{H}_5$  (v), 4- $\text{Cl}$  (t), 3- $\text{Br}$  (m,s), 3- $\text{NO}_2$  (n).

$R^2 = \text{H}$  (a,b,c),  $\text{Cl}$  (d),  $\text{OC}_6\text{H}_5$  (e),  $\text{NHC}_6\text{H}_{11}$  (f,g,h),  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  (i,j,k,l,m,n),  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$  (o,p,q,r,s,t,u,v).

Триазены (8 а-е, 10 а-д) были получены взаимодействием растворов эквимолярных количеств тетрафторборатов 9,10-антрахинон-1-ил-дизония с растворами ариламинов и фенил- или метилгидроксиламинов в диметилформамиде. 1-Арил-3-[4-арил(алкил)антрахинонил]триазены (8 f-v) синтезированы сочетанием диазотированных изоамилнитритом в уксусной кислоте 1-амино-4-арил(алкил)аминоантрахинонов (7) с ариламинами в диметилформамиде или диметилацетамиде в присутствии ацетата натрия. Выходы триазенов (8,10) 65-96%. В ИК спектрах соединений (8а-е) в области "карбонильного" поглощения присутствуют две полосы свободной ( $1665\text{-}1676\text{ см}^{-1}$ ) и связанной ( $1630\text{-}1640\text{ см}^{-1}$ ) внутримолекулярной водородной связью карбонильных групп, в области  $3160\text{ - }3240\text{ см}^{-1}$  имеются малоинтенсивные полосы валентных колебаний связи  $NH$ , участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи. УФ спектры триазенов (8 а-е) в видимой области подобны как по профилю спектральных кривых, так и по положению двух максимумов поглощения как в четыреххлористом углероде, так и в диметилсульфоксиде и этаноле. Первый максимум находится в области  $324\text{ - }369\text{ нм}$ , второй - в области  $461\text{ - }467\text{ нм}$ , смещение их в различных растворителях достигает лишь  $2\text{ - }6\text{ нм}$ . В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сигнал протона фрагмента  $NH$  для триазенов (8 а-е) зарегистрирован в весьма слабом поле в области  $13.42\text{ - }13.59\text{ м.д.}$ , что указывает на значительную прочность водородной связи между протоном триазеновой группировки и пери-карбонильным атомом кислорода антрахинонового кольца. Сигналы ароматических протонов соединений (8 а-е) находятся в

области 6.91 - 8.40 м.д.. Очевидно, что результаты ИК и УФ спектроскопии свидетельствуют в пользу существования таутомерной структуры (8). Также в одной таутомерной форме (8) находятся и триазены, имеющие в 4 положении антрахинонового кольца арил(циклогексил)аминогруппы (8f-v). В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах этих соединений регистрируются два слабopольных сигнала протонов двух  $\text{NH}$  групп, связанных прочной внутримолекулярной водородной связью. Сигнал, находящийся в области 13.78 - 13.98 м.д., следует отнести к протону триазеновой группировки, другой, в области 10.65 - 12.20 м.д., соответствует протону замещенной аминогруппы. В ИК спектрах соединений (8 f-v), снятых в вазелиновом масле, наблюдается лишь одна интенсивная полоса валентных колебаний карбонильной группы в области 1610 - 1626  $\text{cm}^{-1}$ . Вторая полоса, соответствующая несвязанной карбонильной группе, полностью отсутствует в спектрах (8 k,l,p-r,t,v), а в случае соединений (8 f-j,m-o,s,u) присутствует в виде очень слабоинтенсивной полосы в области 1667 - 1680  $\text{cm}^{-1}$ . В области 3142 - 3175  $\text{cm}^{-1}$  имеется уширенная полоса валентных колебаний фрагмента  $\text{NH}$ , слабая интенсивность которой также указывает на наличие прочной внутримолекулярной связи. УФ спектры 1-арил-3-[4-арил(циклогексил)аминоантрахинон-1-ил]триазенов, снятых в диметилсульфоксиде, четыреххлористом углероде, этаноле, подобны по профилю и имеют два максимума в видимой области, первый - при  $\lambda_{max}^1 = 416 - 423$  нм, второй максимум расщеплен при  $\lambda_{max}^2 = 588 - 630$  нм. Положение максимумов в спектрах триазенов (8 f-v) отличается лишь на несколько нанометров (5-8 нм). Неизменность положения максимумов и профиля УФ спектров, снятых в растворителях различной полярности, является подтверждением того, что триазены (8 f-v) находятся во всех случаях только в таутомерной форме (8). В ИК спектрах соединений (10 a-d) имеется только одна слабоинтенсивная полоса в области высоких частот при 3220  $\text{cm}^{-1}$ , отнесенная нами к валентным колебаниям группы  $\text{NH}$ , и две полосы свободной (1660-1676  $\text{cm}^{-1}$ ) и связанной (1630-1640  $\text{cm}^{-1}$ ) карбонильных групп, как и в случае триазенов (8 a-e). УФ спектры триазенов (10 a-d) подобны спектрам триазенов (8 a-e) независимо от полярности растворителя и имеют в видимой области два максимума при  $\lambda_{max} = 336 - 372$  нм и  $\lambda_{max} = 468 - 488$  нм, которые смещаются в разных растворителях лишь на 2 - 8 нм.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (10 a-d), снятых в хлороформе и диметилсульфоксиде, имеется также один сигнал протона фрагмента  $\text{NH}$ , находящийся в еще более слабом поле, чем для триазенов (8 a-e), при 13.70 - 14.90 м.д., что указывает на наличие весьма прочной внутримолекулярной водородной связи в молекулах соединений (10 a-d), а следовательно на существование их только в форме N-оксидов.

Как видим, результаты УФ, ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии однозначно свидетельствуют о том, что синтезированные антрахинонилтриазены (8 a-v) и (10 a-d) находятся только в одной таутомерной форме, включающей внутримолекулярную водородную связь между протоном триазеновой группы и пери-карбонильным атомом кислорода.

### 1.3. Внутримолекулярная циклизация арилантрахинонилтриазенов

Триазены бензольного ряда, имеющие в орто-положении заместители, способны циклизироваться до иминотриазинов, триазинов и триазолов в условиях основно катализируемых реакций. В то же время известно, что для производных антрахинона характерны реакции, сопровождающиеся гетероциклизацией, включающие, хотя бы формально, внутримолекулярное нуклеофильное замещение атома водорода также в присутствии оснований. Химические свойства триазеноантрахинонов практически не изучены. Поэтому, принимая во внимание способность депротонированных форм различных триазенов выступать в качестве нуклеофилов, а также склонность антрахинонового ядра к нуклеофильному замещению, мы изучили поведение 1-арил-3-антрахинонилтриазенов в присутствии оснований.

#### 1.3.1. Циклизация 1-арил-3-антрахинонилтриазенов

Оказалось, что синтезированные нами триазеноантрахиноны (8) при нагревании в диметилсульфоксиде в присутствии карбоната калия циклизуются в соответствующие 3-арилантра[1,2-d]триазол-6,11-дионы (13) (Табл.3).

Строение соединений (13 a-u) подтверждено спектральными методами. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений (13 a-c) отсутствует слабый сигнал протона, а в спектрах 3-арил-5-арил(алкил)аминоантра[1,2-d]триазолов (13 d-u) имеется только один сигнал протона *NH* фрагмента аминогруппы, в области 9.66 - 9.71 м.д. - для соединений (13 d-g) и 11.01 - 11.14 м.д. - для соединений (13 h-u). Сигналы ароматических протонов регистрируются в области 7.5 - 8.0 м.д. для всех соединений (13), протоны метильных групп ароматического кольца - в области 2.1 - 2.4 м.д. (13 e,f,i-k,n-u), метильные протоны этокси-группы - при 1.4 м.д. (13u), метиленовые протоны этокси-группы - при 4.14 м.д. (13u), протоны циклогексильной группы зарегистрированы в области 3.4 - 3.7 м.д. (1H) и 1.35 - 2.05 м.д. (10H) (13 d-g). В ИК спектрах соединений (13) присутствуют полосы валентных колебаний свободных карбонильных групп в области 1660 - 1674  $\text{cm}^{-1}$ , и в области 1630 - 1654  $\text{cm}^{-1}$  - валентные колебания карбонильных групп, связанных внутримолекулярной водородной связью для соединений (13 d-u), в области 3173 - 3295  $\text{cm}^{-1}$  имеются весьма уширенные полосы валентных колебаний



Таблица 3: Выходы, температуры плавления, данные ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК спектроскопии соединений (13 а-у).

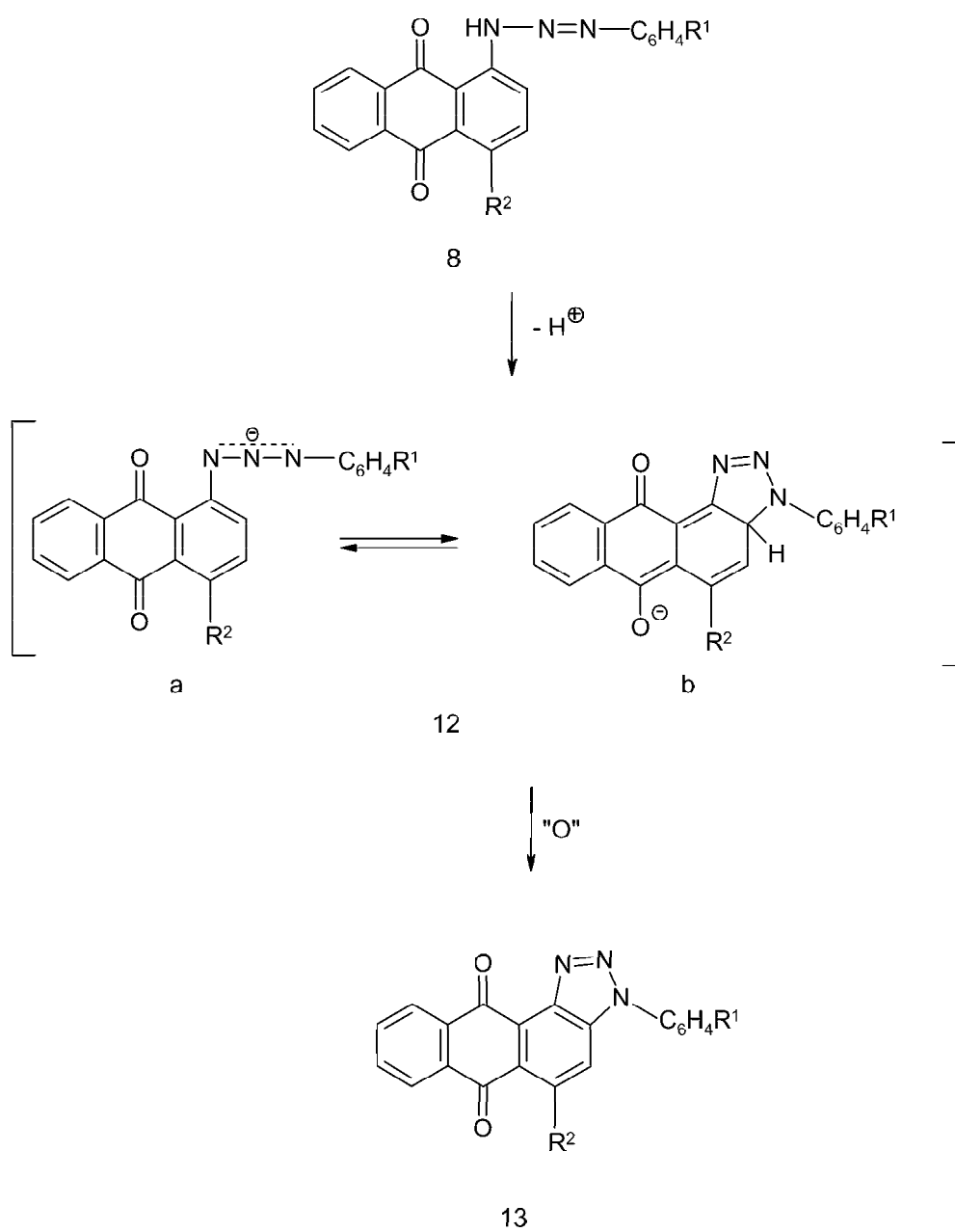
| $N^0$ соед. | Выход<br>% | Т.пл.<br>$^{\circ}\text{C}$ | ЯМР $^1\text{H}$<br>$\delta$ , м.д., $\text{NH}$ | ИК, $\text{cm}^{-1}$ |                   |                   |
|-------------|------------|-----------------------------|--|----------------------|-------------------|-------------------|
|             |            |                             |  | $\text{NH}$          | $\text{CO}$ своб. | $\text{CO}$ связ. |
| 13a         | 73         | 289-291                     | —  | —                    | 1670              | —                 |
| 13b         | 70         | 235-237                     | —  | —                    | 1674              | —                 |
| 13c         | 65         | 244-246                     | —  | —                    | 1674              | —                 |
| 13d         | 73         | 197-210                     | 9.66   | 3270                 | 1670              | 1638              |
| 13e         | 81         | 188-191                     | 9.71   | 3275                 | 1666              | 1632              |
| 13f         | 72         | 225-227                     | 9.66   | 3295                 | 1660              | 1630              |
| 13g         | 86         | 240-242                     | 9.71   | 3202                 | 1666              | 1632              |
| 13h         | 79         | 266-267                     | 11.07  | 3162                 | 1670              | 1636              |
| 13i         | 77         | 260-263                     | 11.09  | 3210                 | 1674              | 1634              |
| 13j         | 74         | 233-235                     | 11.03  | 3162                 | 1670              | 1630              |
| 13k         | 79         | 262-265                     | 11.07  | 3162                 | 1666              | 1630              |
| 13l         | 69         | 272-274                     | 11.07  | 3175                 | 1668              | 1634              |
| 13m         | 83         | 221-223                     | 11.05  | 3175                 | 1660              | 1632              |
| 13n         | 88         | 250-252                     | 11.09  | 3173                 | 1668              | 1630              |
| 13o         | 84         | 312-314                     | 11.14  | 3180                 | 1670              | 1630              |
| 13p         | 73         | 222-223                     | 11.01  | 3175                 | 1666              | 1630              |
| 13q         | 86         | 240-243                     | 11.05  | 3254                 | 1670              | 1630              |
| 13r         | 81         | 227-230                     | 11.05  | 3173                 | 1674              | 1654              |
| 13s         | 86         | 210-213                     | 11.03  | 3190                 | 1662              | 1634              |
| 13t         | 70         | 138-160                     | 11.07  | 3175                 | 1670              | 1634              |
| 13u         | 75         | 199-202                     | 11.08  | 3162                 | 1662              | 1630              |

*NH* фрагмента. УФ спектры соединений (13) подобны по профилю и имеют один максимум в видимой области при  $\lambda_{max} = 537 - 552$  нм.

На примере 1-арил-3-[4-арил(алкил)аминоантрахинонил]триазенов в качестве исходных продуктов проведено изучение кинетики гетероциклизации арилантрахинонилтриазенов до 3-арил-5-ариламиноантра[1,2-d]триазол-6,11-дионов. Отличие электронных спектров поглощения исходных триазенов и продуктов циклизации - триазолов позволило использовать в этих целях метод УФ спектроскопии (Рис. 2). График зависимости  $-\lg(D_t - D_0)$  от  $t$  (время реакции) для превращений (8  $\rightarrow$  13) соответствует реакции первого порядка (Рис.3). С целью установления влияния заместителей фенильного кольца арилантрахинонилтриазенов на скорость реакции циклизации нами были проведены кинетические измерения превращения триазен  $\rightarrow$  триазол для соединений (8u,r,q,o,t,s). Установлена зависимость между логарифмами констант скорости реакции и  $\sigma$ - константами Гаммета заместителей арильного кольца (Рис.4). Как видно из рисунка, хлор и бром, являясь акцепторами электронной плотности, заметно ускоряют реакцию гетероциклизации. Характер данной зависимости дает основания полагать, что лимитирующей стадией данного процесса является депротонирование триазена. При проведении реакции циклизации соединения (8t) в атмосфере аргона заметно увеличилось время реакции и константа скорости реакции (8t  $\rightarrow$  13s), в обычных условиях равная  $0.0016 \text{ c}^{-1}$ , заметно уменьшается до значения  $0.000072 \text{ c}^{-1}$ . Таким образом была подтверждена роль кислорода воздуха как основного окислителя анионной формы (12) в данной реакции, проводимой в диметилформамиде. При проведении реакции в диметилсульфоксиде, наряду с кислородом воздуха и исходным хиноном, окислителем может служить и сам растворитель.

### 1.3.2. Циклизация бис(арилтриазено)антрахинонов

С целью расширения диапазона данной реакции циклизации мы синтезировали два бистриазена (14 а,b) на основе 1,5-диаминоантрахинона и провели их циклизацию до соответствующих бистриазолов (16 а,b). Бистриазены (14 а,b) получали сочтанием раствора тетрафторбората 1,5-диазония с анилином или пара-толуидином в диметилформамиде с выходом 62 - 68%. Циклизацию антрахинонилтриазенов (14) проводили в тех же условиях, что и циклизацию триазенов (8): в диметилсульфоксиде, с избытком карбоната калия, при  $110^{\circ}\text{C}$ . Выход соединений (16 а,b) 80 - 85%. Структура соединений (14 а,b), (16 а,b) подтверждена методами ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии.



$R^1 = \text{H}$  (a,b,c,d,h,n), 2- $\text{CH}_3$  (i,o), 3- $\text{CH}_3$  (e,j,p), 4- $\text{CH}_3$  (f,k,q), 4- $\text{OCH}_3$  (m,t),  
 4- $\text{OC}_2\text{H}_5$  (u), 3- $\text{Br}$  (e,r), 4- $\text{Cl}$  (g,s).

$R^2 = \text{H}$  (a),  $\text{Cl}$  (b),  $\text{OC}_6\text{H}_5$  (c),  $\text{NHC}_6\text{H}_{11}$  (d,e,f,g),  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  (h,i,j,k,l,m),  
 $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$  (n,o,p,q,r,s,t,u).

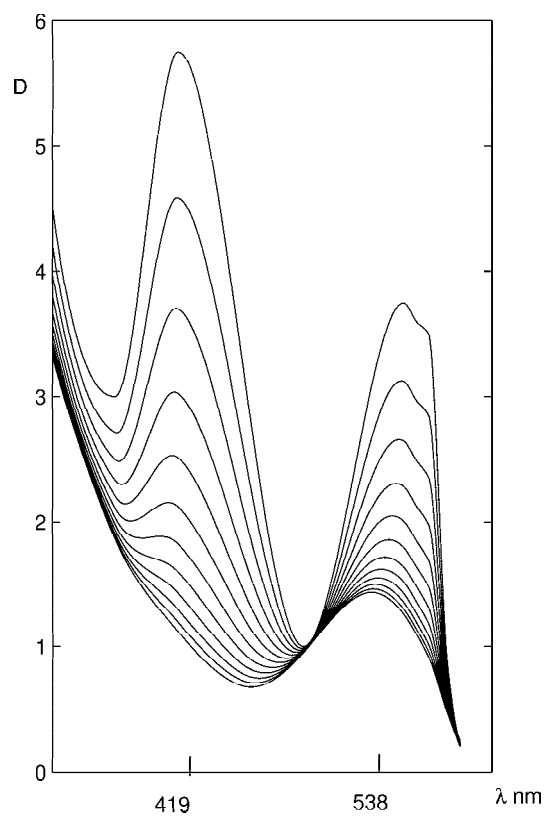


Рис. 2: Кинетика превращения (8t)  $\longrightarrow$  (13s)

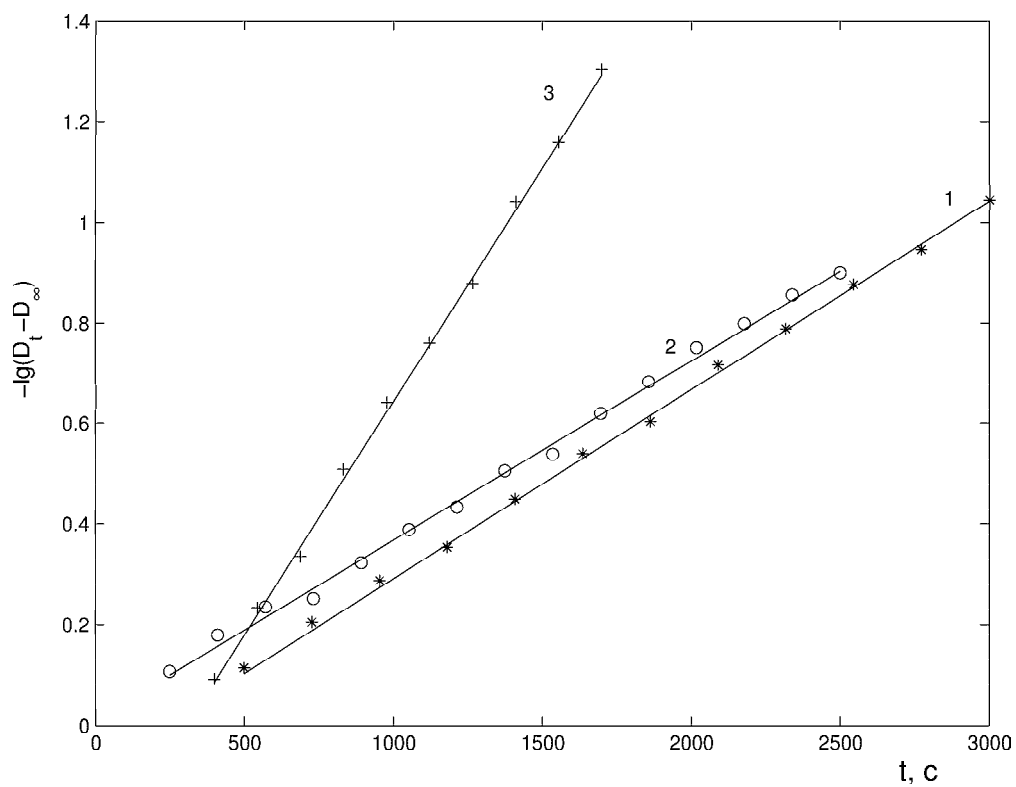


Рис. 3: Зависимость  $-\lg(D_t - D_0)$  от времени реакции ( $t$ ). 1 - для соединения (13n), 2 - для соединения (13q), 3 - для соединения (13s).

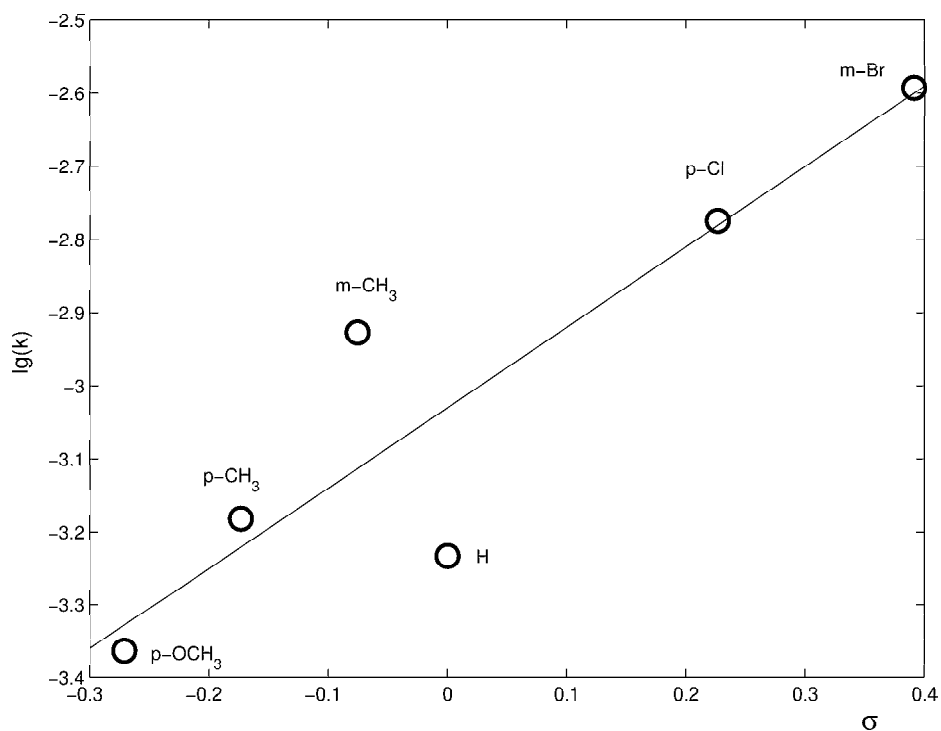
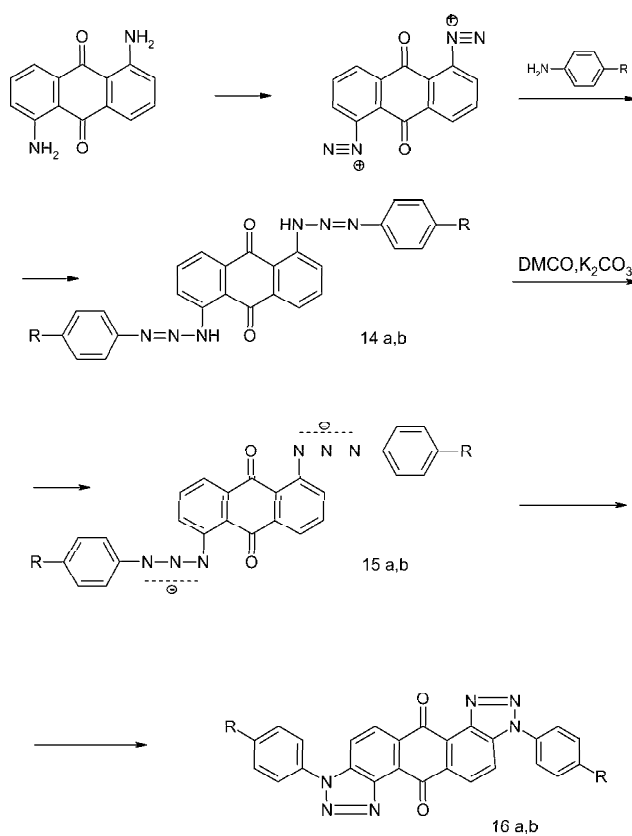


Рис. 4: Корреляция логарифмов констант скорости реакции циклизации 3-арил-5-(пара-толиламино)антра[1,2-d] триазол-6,11-дионов и  $\sigma$ -констант. Стандартное отклонение от линейной зависимости  $s = 0.12$ , коэффициент корреляции  $r = 0.92$ . Уравнение прямой  $\lg(k) = 1.1\sigma - 3.03$ .



R = H (a), CH<sub>3</sub> (b)

В ИК спектре бистриазенов имеется одна полоса валентных колебаний карбонильных групп, связанных внутримолекулярной водородной связью - в области  $1628\text{ см}^{-1}$  (14a),  $1636\text{ см}^{-1}$  (14b) и в области  $3164 - 3200\text{ см}^{-1}$  - малоинтенсивная уширенная полоса валентных колебаний фрагмента *NH*. Протон *NH* фрагмента в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  регистрируется в области слабого поля при 13.5 м.д., сигналы ароматических протонов - в области 7.02 - 8.30 м.д., протоны метильных групп - при 2.4 м.д. (14b). В ИК спектре бистриазолов (16), как и следовало ожидать, имеется полоса валентных колебаний двух свободных карбонильных групп антрахинонового кольца в области  $1668\text{ см}^{-1}$  и отсутствует полоса валентных колебаний *NH* группы. В ЯМР  $^1\text{H}$  этих соединений регистрируются сигналы лишь ароматических протонов в области 7.69 - 8.54 м.д. и протонов метильных групп при 2.4 м.д..

## II. Выводы

1. Спектральными методами установлено, что 1-(4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенилазо)-9,10-антрахинон, в отличие от аналогов, не содержащих трет-бутильных групп, в органических растворителях различной полярности существует только в форме 9,10-антрахинон-1-илгидрозона 3,5-ди-трет-бутил-1,4-бензохинона.

2. Методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии установлено что, замещенные 1-(2-гидрокси-1-нафтилазо)-9,10-антрахиноны в этих же растворителях существуют в форме 9,10-антрахинон-1-илгидрозонов 1,2-нафтохинона.

3. Установлена высокая нуклеофильная подвижность галогена в 1-арил-азо-4-хлорантрахинонах. На основании реакций этих субстратов с аминами разработан новый способ получения 1-арилазо-4-алкиламиноантрахинонов.

4. Установлено, что 1-(4-гидроксифенилазо)-4-алкиламиноантрахиноны в органических растворителях находятся в состоянии таутомерного равновесия с соответствующими антрахинонилгидрозонами 1,4-бензохинонов.

5. Синтезирован ряд триазенов и триазеноксидов на основе 9,10-антрахинона. Методами ИК, УФ и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии установлено, что арилтриазены и триазеноксиды ряда 9,10-антрахинона существуют в одной таутомерной форме, стабилизированной внутримолекулярной водородной связью с пери-карбонильным атомом кислорода.

6. Изучена реакционная способность 1-арил-3-(1-антрахинонил)триазенов в основных средах. Обнаружена новая реакция циклизации 1-арил-3-антрахинонилтриазенов в 3-арилантра[1,2-d]триазол-6,11-дионы.

7. На основании экспериментальных данных, полученных при изучении кинетики циклизации триазен  $\rightarrow$  триазол, высказаны предположения о возможном механизме проводимой реакции.

### Список научных публикаций.

1. Булгакова Н.А., Горностаев Л.М., Сакилиди В.Т. Синтез и структура некоторых триазенов ряда 9,10-антрахинона// ЖОрХ. - 2000. Т.36, вып. 10. - С.1519-1520.
2. Сакилиди В.Т., Булгакова Н.А., Горностаев Л.М., Тайгунова В.С. Структура продуктов азосочетания солей 1-антрахинонилдиазония с 2,6-дигрет-бутилфенолом и  $\beta$ -нафтолом// ЖОрХ. - 2000. Т.36, вып. 10. - С.1521-1523.
3. Булгакова Н.А., Горностаев Л.М., Сакилиди В.Т., Лоскутов В.А. Амнирование 1-арилазо-4-хлорантрахинона// ЖОрХ. - 2001. Т.37, вып. 9. - С.1411-1412.
4. Булгакова Н.А., Горностаев Л.М. Циклизация 1-арил-3-[4-арил(циклогексил)аминоантрахинон-1-ил]триазенов в 3-арил-5-арил(циклогексил)аминоантра[1,2-d]триазол-6,11-дионы// ЖОрХ. - 2001. Т.37, вып. 9. - С.1416-1417.
5. Bulgakova N.A., Sakilidi V.T., Gornostaev L.M., Mamatuk V.J. Tautomerism of some arylazoanthraquinones// 7th International conference on organic dyes and pigments, Colorchem'98. Abstracts. - Czech Republic. Spindleruv Mlyn: Res. inst. for org. syntheses. - 1998. - P.5.
6. Булгакова Н.А., Горностаев Л.М. Структура и некоторые химические свойства азосоединений и триазенов на основе 9,10-антрахинона// Молодежная научная школа-конференция "Актуальные проблемы органической химии". Тез. докл. - Новосибирск: Изд. НГУ - 2001. - С. 305-306.
7. Горностаев Л.М., Арнольд Е.В., Булгакова Н.А., Калашникова И.В., Лаврикова Т.И., Митрохин Р.В., Подвязный О.В. Синтез и свойства антрахинонов, конденсированных в положениях 1,2 с 5,6,7-членными азотистыми гетероциклами// Научная конференция, посвященная 70-летию со дня рождения акад. Коптюга В.А. "Современные проблемы органической химии". Тез. докл. - Новосибирск: Изд. НГУ - 2001. - С. 53.
8. Горпостасв Л.М., Арнольд Е.В., Лаврикова Т.И., Булгакова Н.А., Митрохин Р.В., Подвязный О.В., Сакилиди В.Т. Новые азотсодержащие хиноидные гетероциклы: синтез и применение// Азотистые гетероциклы и алкалоиды. Тез. докл. Т.1. - М.: Изд. Иридиум-Пресс. - 2001. - С. 280-284.
9. Булгакова Н.А., Токарева Т.В. Синтез [1,2,5,6-d,d]антрабистриазолов// III Международная научно-практическая конференция студентов и аспирантов "Молодежь и наука XXI века". Тез. докл. - Красноярск: Изд. КГПУ - 2002. - С. 145.