

На правах рукописи

ТКАЧЕНКО ТАТЬЯНА БОРИСОВНА

**РЕАКЦИИ АМИНОАНТРАХИНОНОВ И АНТРАХИНОНИЛ-
ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ
УСЛОЖНЕНИЕМ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА**

02.00.03 –органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск 2005

Работа выполнена в ГОУ ВПО “Кемеровский государственный университет”
на кафедре органической химии

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор В.Я. Денисов

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Л.М. Горностаев,

доктор химических наук,
доцент В.К. Чайковский

Ведущая организация: Новосибирский институт
органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Защита состоится “16” ноября 2005 г. в 16.30 на заседании диссертационного
совета Д 212.269.04 при Томском политехническом университете по адресу:
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
Томского политехнического университета по адресу: г. Томск,
ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан 14 октября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н., доцент  Т.М. Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Химия антрахинона и его производных (здесь и далее имеется в виду 9,10-антрахинон) давно выделилась в самостоятельную и обширную область органической химии. Интерес к антрахинону и его производным обусловлен широкими возможностями получения на их основе веществ, необходимых современной технике. Производство синтетических красителей – это область, в которой производные антрахинона традиционно занимают видное место: хромофорные системы производных антрахинона содержатся в структуре многих ценных красителей для шерсти, шелка и синтетических полиамидов, кубовых красителей для целлюлозных волокон, дисперсных красителей для синтетических волокон, активных красителей для разнообразных натуральных и синтетических материалов. Задачи по максимальному удовлетворению потребности в ярких и прочных красителях определяют необходимость и актуальность дальнейших исследований в области химии антрахинона. В последнее время производные антрахинона активно начали завоевывать новые области применения, в частности как биологически активные препараты, аналитические реагенты, люминофоры, компоненты жидкокристаллических композиций, фотоматериалы, химические добавки к полимерным материалам и т. д. Возможность получения на основе производных антрахинона большого числа ценных в практическом отношении веществ обеспечивает тесную связь исследований в области химии антрахинона с важнейшим направлением синтетической органической химии – целевым синтезом новых органических соединений, обладающих заданным комплексом химических, физических и биологических свойств. Не прекращающийся поток публикаций о синтезе и способах применения производных антрахинона свидетельствует об устойчивом интересе к данному ряду соединений как в нашей стране, так и за рубежом.

Актуальность исследований в области химии антрахинона и его производных определяется не только задачами синтетической органической химии, но и задачами теоретической органической химии. С теоретической точки зрения исследование химии антрахинона и его производных важно для понимания реакционной способности и химических превращений органических молекул, закономерностей органических реакций. Рассматриваемые соединения вступают в реакции электрофильного и нуклеофильного замещения, реакции за счет карбонильных групп. Хиноидное ядро придает этим реакциям определенное своеобразие. То обстоятельство, что многие реакции производных антрахинона происходят своеобразно и не имеют аналогий в других рядах соединений, является весьма ценным для формирования представлений о механизмах реакций, о взаимосвязи между строением и свойствами органических веществ.

Данная работа посвящена исследованию таких реакций аминопроизводных антрахинона и получаемых из них антрахинонилдиазониевых солей, которые сопровождаются образованием новой углерод-углеродной связи.

Вследствие электроноакцепторного влияния двух карбонильных групп, ни сам антрахинон, ни его производные не подвергаются алкилированию и ацилированию в ядро по методу Фриделя-Крафтса, представляющему собой универсальный метод введения углеродсодержащих групп в ароматические кольца. Введение углеродсодержащих заместителей с возникновением новой С-С-связи между заместителем и антрахиноновым ядром пока достигнуто лишь в узких группах близких по структуре соединений при использовании методик, не имеющих общего характера. С другой стороны, малоизученные на сегодняшний день реакции антрахинонов, протекающие с усложнением углеродного скелета, могут служить основой как для улучшения потребительских свойств известных практически ценных веществ (красителей, биологически активных веществ, фотоматериалов и др.), так и

для получения новых, перспективных промежуточных продуктов тонкого органического синтеза. Данные, характеризующие взаимосвязь между структурой и реакционной способностью производных антрахинона в этих реакциях, представляют также большой интерес как научная основа для планирования стратегии и тактики органических синтезов, направленных на создание веществ и материалов современной техники.

Представленная работа является результатом исследований в области химии производных антрахинона, проводимых на кафедре органической химии Кемеровского государственного университета в связи с выполнением плановых госбюджетных тем «Исследование реакций хинонов и хиноидных соединений» (тема № 53 по заказ-наряду ПНИЛ СТТ КемГУ, 1993-1995 г. г.), «Исследование фото- и термохимических реакций в допированных мономерных и полимерных матрицах» (тема № 6 по заказ-наряду ПНИЛ СТТ КемГУ, 1998-2002 г. г.), участием в выполнении работы по программе «Ведущие научные школы» (проект 00-15-97368, 2000-2003 г. г.). В рамках этих исследований получены результаты, представленные в настоящей диссертационной работе.

Цель работы: изучение реакций аминокантрахинонов и кантрахинонилдиазониевых солей, сопровождающихся усложнением углеродного скелета.

В ходе ее достижения решались следующие задачи:

- превращение аминокантрахинонов в диазосоединения и обстоятельное изучение их поведения в условиях реакций Меервейна и Гомберга-Бахмана-Хей, которые широко применяются в ароматическом ряду как методы усложнения углеродного скелета, но остаются слабо изученными в ряду кантрахинона;

- изучение взаимодействия аминокантрахинонов с кетонами, которое на сегодняшний день мало исследовано, но является перспективным с точки

зрения доступности исходных соединений и возможности получения новых химических соединений;

- развитие подхода к синтезу производных антрахинона с усложненным углеродным скелетом на основе реакции Маршалка.

В результате выполненного исследования получены новые научные данные, относящиеся к реакциям производных антрахинона, сопровождающихся усложнением углеродного скелета, которые представляют не только теоретический, но и практический интерес.

Научная новизна. Впервые изучено апротонное диазотирование аминокантрахинонов в среде жидких ароматических углеводородов и установлено, что с помощью данной реакции в одну стадию и с хорошим выходом могут быть получены арилзамещенные антрахиноны. Реакция применима как для 1-аминокантрахинона, так и для 2-аминокантрахинона. Предложена схема протекания процесса арилирования.

Проведено систематическое исследование арилирования непредельных соединений солями кантрахинонилдiazония. Исследовано влияние природы соли diaзония, природы арилируемого непредельного соединения, катализатора, растворителя и других факторов. Показан сложный и неоднозначный характер влияния исследованных факторов на конечный результат реакции. Выяснены основные побочные процессы, конкурирующие с реакцией арилирования. Показано, что соли кантрахинонилдiazония способны арировать лишь те непредельные соединения, в которых двойная связь $C=C$ активирована электроноакцепторными заместителями.

Обнаружена и впервые исследована катализируемая кислотами циклоконденсация аминокантрахинонов с кетонами, в результате которой образуются гетероциклические производные антрахинона, содержащие ангулярно конденсированный азиновый цикл. В циклоконденсацию с кетонами вступают как 1-аминокантрахинон, так и 2-аминокантрахинон. Для

реакции пригодны ациклические и циклические кетоны, способные к кротоновой конденсации. Предложен механизм циклоконденсации, включающий в себя кротоновую конденсацию кетона, нуклеофильное присоединение аминоантрахинона к связи $C=C$ получившегося α,β -непредельного карбонильного соединения, замыкание гидроксилсодержащего азинового цикла и дегидратацию.

При изучении превращений диазотированных 1-амино-2-алкилантрахинонов в спиртах обнаружено, что наряду с ожидаемой реакцией замены диазогруппы на водород (либо алкоксигруппу) имеет место ранее не описанное в литературе взаимодействие диазогруппы с соседней алкильной группой, которое приводит к замыканию пиразольного цикла.

Практическая значимость. С применением в качестве исходных соединений аминоантрахинонов и алифатических, либо циклических кетонов, являющихся доступными товарными продуктами, разработан препаративно одностадийный метод синтеза антрапиридинов, основанный на катализируемой кислотами циклоконденсации взятых исходных соединений.

Разработан удобный препаративный способ синтеза арилантрахинонов путем апротонного диазотирования аминоантрахинонов в среде жидких ароматических углеводов, который позволяет получать целевые соединения в одну стадию и с хорошим выходом.

Разработана удобная препаративно одностадийная методика получения арилантрахинонов, основанная на диазотировании аминоантрахинонов сухим нитритом натрия в смеси ароматического углеводорода и муравьиной кислоты.

Найден приемлемый для практического использования в ряду антрахинона вариант реакции Меервейна, заключающийся в том, что в качестве арилирующего агента берут тетрафторборат антрахинонилдиазония, в качестве арилируемого соединения - непредельное соединение со связью

$C=C$, активированное электроакцепторными заместителями, и проводят реакцию в уксусной кислоте в присутствии соли меди.

На защиту выносятся следующие положения:

- результаты экспериментального изучения реакций аминокантрахинонов и кантрахинонилдиазониевых солей, сопровождающихся образованием новой связи углерод-углерод;

- вывод о том, что апротонное диазотирование аминокантрахинонов в среде жидких ароматических углеводородов позволяет получать в одну стадию и с хорошим выходом арилированные в ядро кантрахиноны, тогда как классический вариант арирования по Гомбергу-Бахману-Хею мало эффективен при использовании кантрахинонилдиазониевых солей;

- вывод о том, что арирование непредельных соединений кантрахинонилдиазониевыми солями по методу Меервейна дает удовлетворительные результаты лишь применительно к соединениям с активированной кратной связью (акриламид, акрилаты, метакрилаты и т. п.) и непригодно по отношению к соединениям с неактивированной кратной связью (стирол, фенилацетилен и т. п.);

- вывод о том, что 1- и 2-аминокантрахиноны в присутствии кислот вступают в циклоконденсацию с кетонами с замыканием углеродно конденсированного азинового цикла, в отличие от известной, катализируемой щелочами циклоконденсации α -аминокантрахинонов с кетонами, которая приводит к пери-конденсированным гетероциклическим производным кантрахинона; катализируемая кислотами циклоконденсация происходит по схеме, включающей кротоновую конденсацию кетона, нуклеофильное присоединение аминокантрахинона к двойной связи $C=C$ получившегося α,β -непредельного карбонильного соединения, замыкание азинового цикла и дегидратацию;

- 1-амино-2-алкилкантрахиноны, легко получаемые по реакции Маршалка, могут быть превращены в 2-алкилкантрахиноны путем диазотирования и

замены диазогруппы на водород, однако с этой реакцией конкурирует внутримолекулярная циклизация с участием диазогруппы и соседней алкильной группы, в результате которой образуется пиразольный цикл, конденсированный с ядром антрахинона.

Апробация работы. Результаты настоящей работы были представлены на областной конференции "Молодые ученые Кузбассу. Взгляд в XXI век" (Кемерово, 16 февраля 2001 г.); на XL Международной конференции "Студент и научно-технический прогресс" (Новосибирск, 2002 г.); на Международной научно-практической конференции "Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты" (Кемерово, 2000 г.); на Научной конференции, посвященной 70-летию со дня рождения акад. Коптюга В.А. "Современные проблемы органической химии (Новосибирск, сентябрь 2001 г.); на III Международной научно-практической конференции "Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири" (Кемерово, ноябрь 1997 г.); на IV Международной научно-практической конференции "Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири" (Барнаул, сентябрь 1998 г.); на Всероссийской научной конференции "Молодежь и химия" (Красноярск).

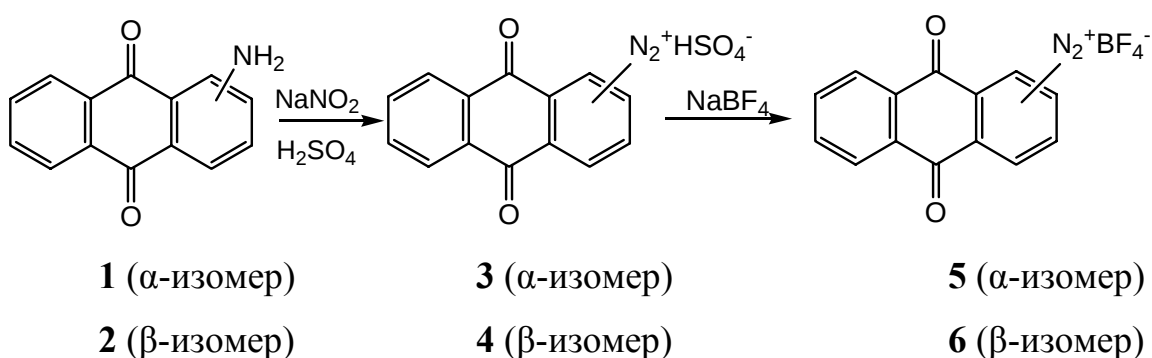
Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи и тезисы 9 докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав (литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть), выводов, списка литературы. Диссертация изложена на 144 страницах машинописного текста, в которые включены 14 рисунков, 3 таблицы. Список цитируемой литературы включает 102 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. 1. Арилирование ароматических углеводородов диазотированными аминоантрахинонами

Среди методов синтеза антрахинонов, содержащих углеродные заместители, привлекают внимание методы, основанные на разложении антрахинонилдiazониевых солей, так как они позволяют использовать в качестве исходных соединений аминоантрахиноны – доступные органические вещества. Переход от аминоантрахинонов к диазосолям является относительно простым, а сами реакции обычно не требуют жестких условий проведения. При обработке 1- и 2-аминоантрахинонов (**1** и **2**) нитритом натрия в концентрированной серной кислоте при комнатной температуре получены с высокими выходами гидросульфаты (**3** и **4**) и тетрафторбораты (**5** и **6**) 1- и 2-антрахинонилдiazония.

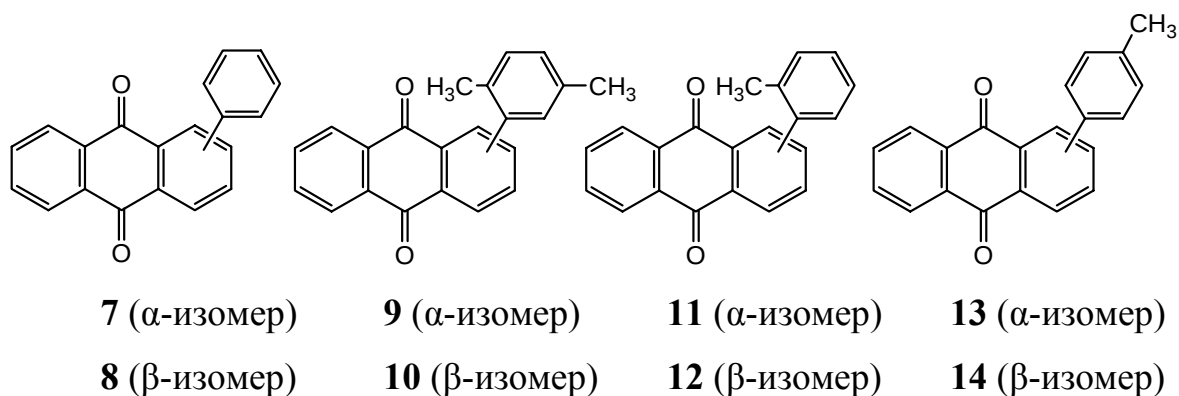


При разложении соли **3** в среде ароматических углеводородов (бензол, толуол, п-ксилол) в присутствии галогенидов меди (I) арилпроизводное антрахинона удастся выделить только при использовании толуола (выход 21%).

Удобным вариантом реакции Гомберга-Бахмана-Хея в некоторых случаях может служить апротонное диазотирование, заключающееся в том, что ариламины диазотируют пентил- либо изопентилнитритом в среде жидкого ароматического соединения, которое предполагается арилировать.

Нами проведено исследование апротонного диазотирования аминов **1** и **2** действием изопентилнитрита в среде жидкого ароматического углеводорода (бензола, толуола, п-ксилола). Установлено, что ароматические углеводороды при температуре кипения подвергаются арилированию остатками образовавшихся и разложившихся диазоантрахинонов с образованием соответствующих арилантрахинонов. Замещение аминогруппы на остаток ароматического углеводорода происходит примерно с одинаковой легкостью как в случае 1-аминоантрахинона (**1**), так и в случае 2-аминоантрахинона (**2**). Выход арилзамещенных антрахинонов составляет 40-60 %, что для реакции Гомберга-Бахмана-Хея следует считать высоким. Основным побочным процессом исследуемой реакции является замещение аминогруппы на гидроксильную.

Арилирование диазоантрахинонами бензола или п-ксилола происходит однозначно и приводит к образованию соединений **7-10**. При использовании толуола замещение направляется в орто- и пара-положения к метильной группе, приводя к образованию смеси 1-о-толил- и 1-п-толилантрахинонов (**11**, **13**) в случае амина **1** и 2-о-толил- и 2-п-толилантрахинонов (**12**, **14**) в случае амина **2**. Смеси изомеров не удастся разделить методом колоночной хроматографии, однако наличие изомеров регистрируется методом ПМР-спектроскопии.



Строение синтезированных арилантрахинонов подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ПМР-спектров. Аналитические и спектральные характеристики приведены в таблицах 1 и 2.

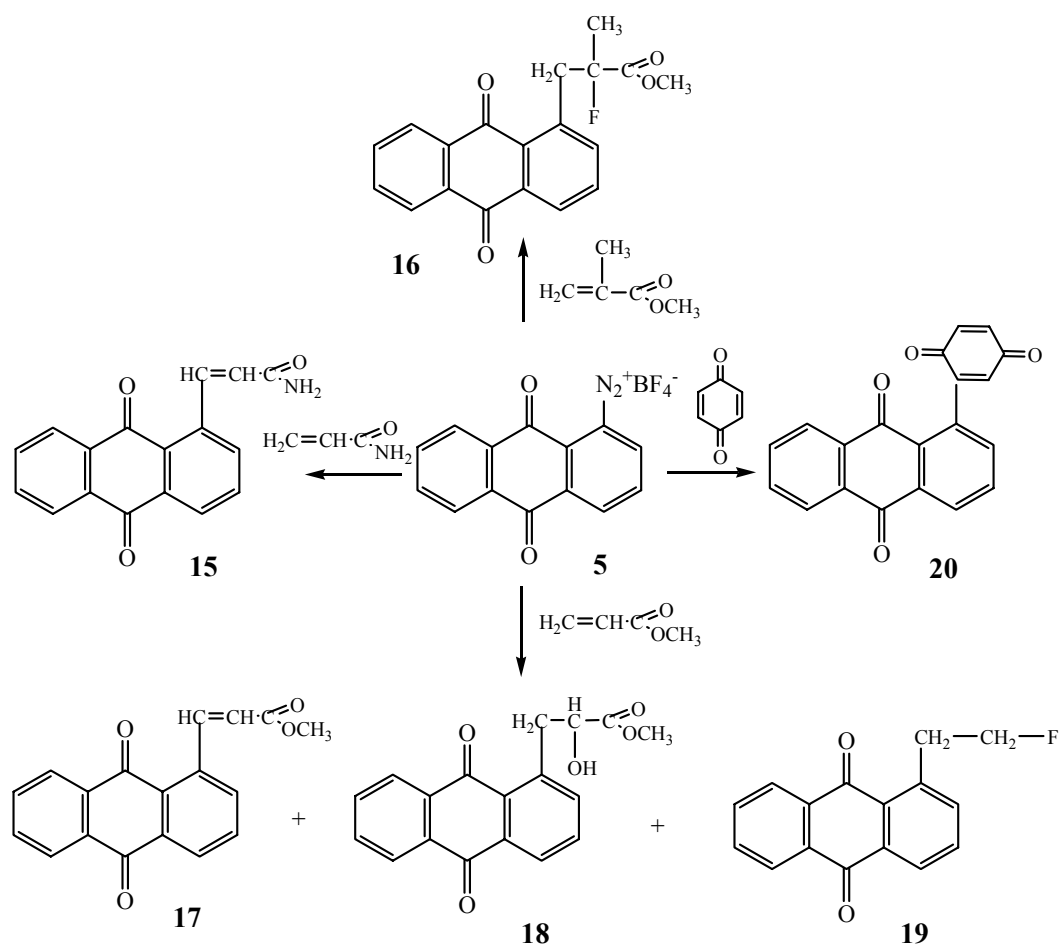
Близкий к этому результат арилирования достигается также при диазотировании аминокантрахинонов сухим нитритом натрия в смеси жидкого ароматического углеводорода и муравьиной кислоты. Выходы арилпроизводных составляют 62,8-70 %.

1.2. Арилирование непредельных соединений солями антрахинонилдиазония

Изучено взаимодействие солей антрахинонилдиазония с непредельными соединениями, содержащими как активированную двойную связь (акриламид, метилакрилат, метилметакрилат, малеиновый ангидрид), так и неактивированную кратную связь (стирол, фенилацетилен), а также с соединениями, содержащими две двойные связи (бензохинон), в условиях реакции Меервейна. В качестве диазосолей были выбраны тетрафторбораты антрахинонилдиазония (**5** и **6**).

При разложении соли **5** в водно-ацетоновой среде в присутствии соли меди (II) при использовании в качестве непредельных соединений акриламида, метилакрилата, метилметакрилата и бензохинона получены соответствующие производные антрахинона с усложненным углеродным скелетом **15-20**.

Выводы о строении полученных соединений сделаны на основе элементного анализа, ИК-, ПМР-спектров и химических свойств (см. табл. 3).



Выход продуктов арилирования колеблется в пределах 18-46 %. Умеренный выход обусловлен конкурирующими побочными процессами. Нами установлено, что в водном ацетоне с реакцией арилирования неопределённого соединения конкурирует реакция азосочетания соли **5** с ацетоном, в результате которого образуется 1-ацетонилазоантрахинон.

Таблица 1

Температуры плавления, данные элементного анализа, выходы арилпроизводных антрахинона

Название соединения	Тпл., °С	Выход, %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			С	Н		С	Н
1-фенилантрахинон	177-178	68,5	84,54	4,28	C ₂₀ H ₁₂ O ₂	84,51	4,23
1-толилантрахинон (смесь о- и п-толилантрахинонов)	123-128	70,5	84,38	4,64	C ₂₁ H ₁₄ O ₂	84,56	4,70
1-(2,5-диметилфенил)-антрахинон	197-198	59,3	84,48	5,24	C ₂₂ H ₁₆ O ₂	84,62	5,13
2-фенилантрахинон	158-160	55	84,56	4,29	C ₂₀ H ₁₂ O ₂	84,51	4,23
2-толилантрахинон (смесь о- и п-толилантрахинонов)	152-158	58,6	84,38	4,59	C ₂₁ H ₁₄ O ₂	84,56	4,70
2-(2,5-диметилфенил)-антрахинон	203,5-205	49	85,33	5,11	C ₂₂ H ₁₆ O ₂	84,62	5,13

Таблица 2

Данные ИК- и ПМР-спектроскопии арилпроизводных антрахинона

Название соединения	ИК, ν , см^{-1}				ПМР (CDCl_3), δ , м.д.
	С-Н аром	С-Н алк. гр.	С=О	С-Н бензола	
1-фенилантрахинон	3060		1680	700, 730	7,12-7,85 (м. Н аром.)
1-толилантрахинон (смесь о- и п-толилантрахинонов)	3080	2930	1680	690	2,02 (с. 3H); 2,41 (с. 3H); 7,1-8,4 (м. Н аром.)
1-(2,5-диметилфенил)-антрахинон	3080	2920	1670	700	2,06 (с. 3H); 2,44 (с. 3H); 6,99-8,5 (м. Н аром.)
2-фенилантрахинон	3050		1680	710	7,1-7,85 (м. Н аром.)
2-толилантрахинон (смесь о- и п-толилантрахинонов)	3060	2930	1680	690	2,04 (с. 3H); 2,42 (с. 3H); 6,95-8,3 (м. Н аром.)
2-(2,5-диметилфенил)-антрахинон	3080	2920	1670	700	2,06 (с. 3H); 2,42 (с. 3H); 7,1-8,5 (м. Н аром.)

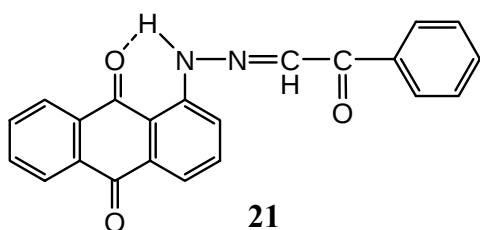
Таблица 3

*Температуры плавления, данные элементного анализа, ИК-спектроскопии продуктов арилирования
непеределных соединений солями антрахинонилдiazония*

Номер соединени я	Тпл., °С	Выход, %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		ИК, ν , cm^{-1}				
			С	Н		С	Н	N-H, O-H	C-H алк. гр.	C=O хинона	Полоса “амид”	C=O эфира
15	232-234	46	73,94	4,05	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$	73,64	3,97	3450		1680	1640, 1560	
16	220-222	39,5	69,56	4,48	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{F}$	69,94	4,60		2980, 2960	1680		1690
17	224-226	32,4	74,12	4,19	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$	73,97	4,11			1680		1690
18	250-253	29,2	69,47	4,48	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$	69,68	4,52	3550	2985, 2970	1680		1700
19	253-254	18	75,12	4,18	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{F}$	75,59	4,33		2920, 2980	1680		
20	262-264	37,3	76,83	3,24	$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4$	76,43	3,19			1680, 1640		

С целью замены ацетона другим растворителем исследовано разложение соли **5** в присутствии акрилаида и хлорида меди (I) в ДМСО, ДМФА, этиловом спирте и уксусной кислоте. Продукты анионарилирования удалось получить при использовании в качестве растворителя уксусной кислоты.

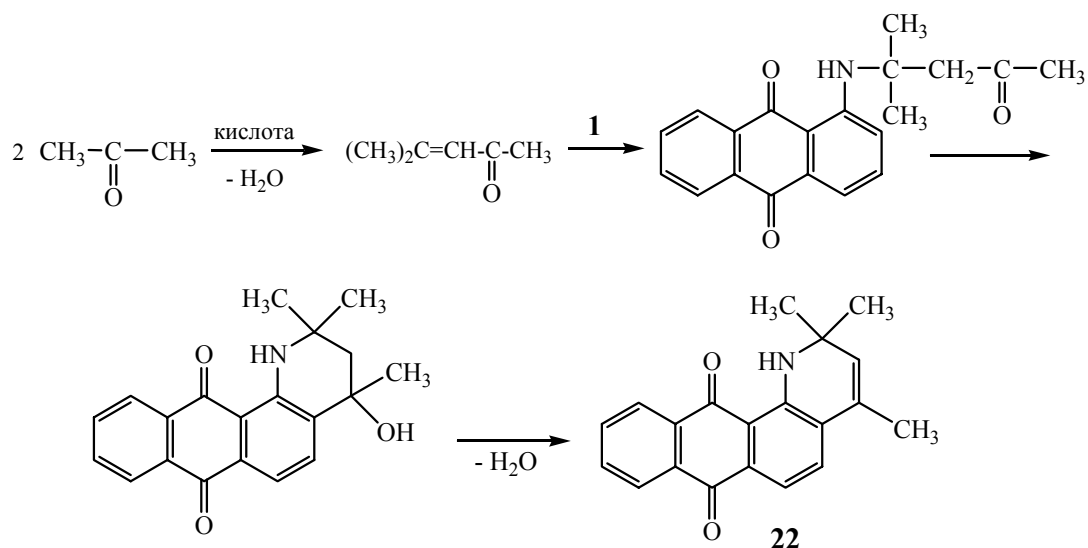
При взаимодействии соли **5** со стиролом ни в водном ацетоне, ни в уксусной кислоте продукты арилирования или анионарилирования не зарегистрированы. Фенилацетилен реагирует с солью диазония **5** в присутствии соли меди (I) без выделения азота, при этом происходит образование соединения, обладающего интенсивной окраской, которому, на основании элементного анализа и спектральных данных, приписана структура антрахинонилгидразона фенилглиоксаля (**21**).



1.3. Катализируемое кислотами взаимодействие аминоантрахинонов с кетонами

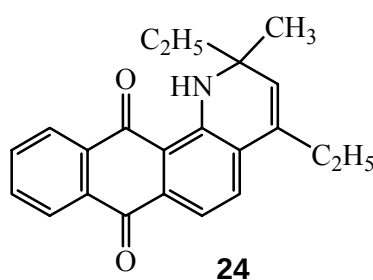
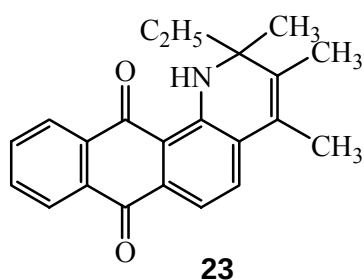
По литературным данным при взаимодействии аминоантрахинонов с кетонами в присутствии оснований происходит образование соответствующих пиридиноантронов. При изучении взаимодействия амина **1** с кетонами в присутствии кислотных катализаторов - протонных кислот и кислот Льюиса - нами установлено, что указанные пиридиноантроны не образуются, а происходит циклоконденсация амина с кетоном с образованием производных антра[1,2-б]пиридина. При взаимодействии амина **1** с ацетоном в присутствии протонной кислоты или, лучше, кислоты Льюиса образуется 2,2,4-триметил-1,2,7,12-тетрагидроантра[1,2-б]пиридин-

7,12-дион (**22**), строение которого подтверждено ИК и ПМР спектрами, элементарным анализом. Образование соединения **22**, по нашему мнению, протекает по схеме, включающей кротоновую конденсацию ацетона, нуклеофильное присоединение амина **1** к двойной связи C=C получившегося α,β -непредельного кетона, замыкание азинового цикла и дегидратацию.



Доводом в пользу предлагаемой схемы является возможность применения в реакции окиси мезитила вместо ацетона. Аналогично ацетону в катализируемую кислотами циклоконденсацию с амином **1** вступают ацетофенон, метилэтилкетон, цикlopентанон, циклогексанон.

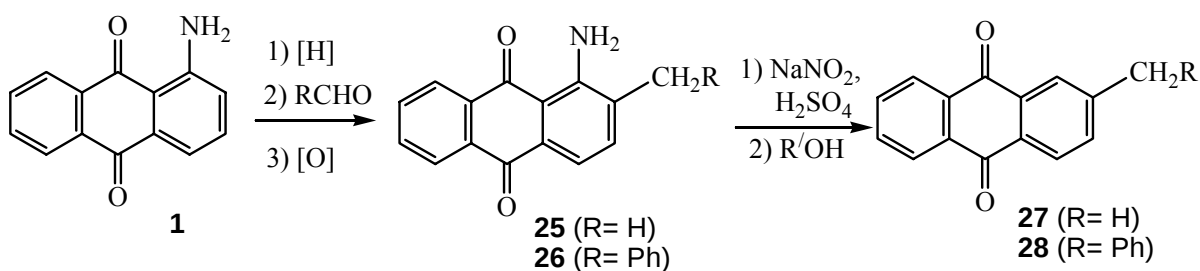
В случае метилэтилкетона имеет место образование двух производных антра[1,2-*b*]пиридина **23** и **24**, отвечающих двум возможным направлениям кротоновой конденсации данного кетона (за счет метильной группы и за счет метиленового звена этильной группы). Антрапиридины (**23**) и (**24**) идентифицированы по спектрам ИК и ПМР.



Взаимодействие амина **2** с кетонами в присутствии кислот протекает менее гладко и с более низкими выходами продуктов реакции, чем в случае 1-изомера. Образование производных антра[1,2-b]пиридина наблюдается при взаимодействии с ацетоном и циклогексаноном. При использовании ацетофенона реакция останавливается на стадии присоединения амина **2** к α,β -непредельному кетону, образовавшемуся в результате альдольно-кратоновой конденсации.

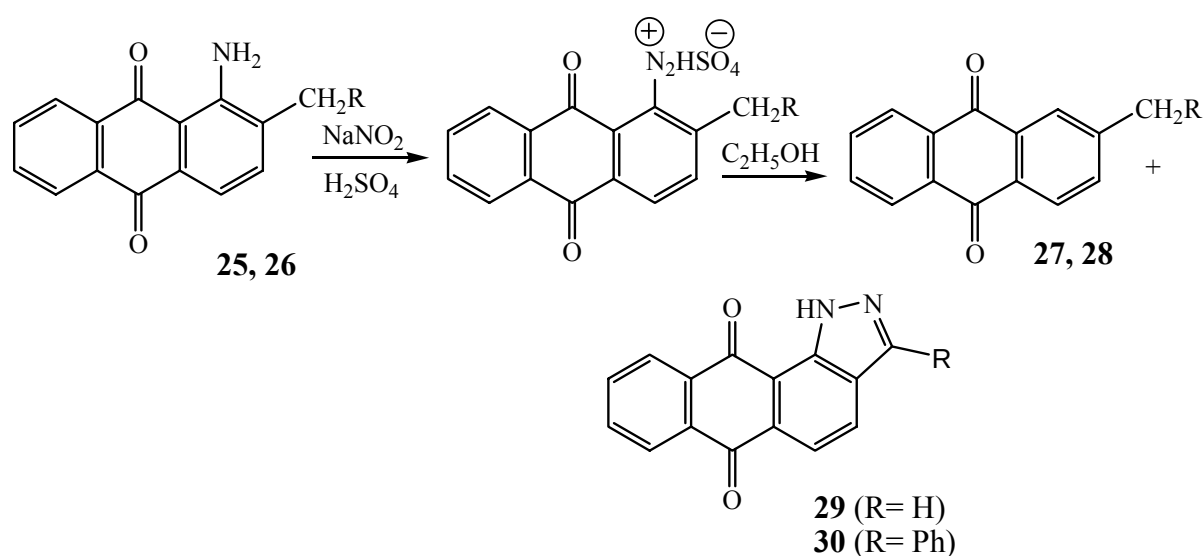
1.4. Превращения диазотированных 2-замещенных 1-аминоантрахинонов

С целью разработки подхода к синтезу 2-алкилзамещенных антрахинонов, исходя из 1-аминоантрахинона, нами взята за основу двухстадийная схема синтеза: во-первых, получение по реакции Маршалка 1-амино-2-алкилзамещенных антрахинонов, во-вторых, замена аминогруппы на водород путем диазотирования и восстановительного разложения соли диазония.



Полученные по реакции Маршалка соединения **25** и **26** диазотировали сухим нитритом натрия в концентрированной серной кислоте, после этого полученные диазосоли подвергали разложению в этаноле. При разложении соединения **25** в этаноле получена смесь 2-метилантрахинона (**27**) и 6,11-дигидроантра[2,1-d]пиразол-6,11-диона (**29**), которые выделены в с выходом 38 % и 56 % соответственно.

Количество гетероциклического производного антрахинона (29) уменьшается до 25 % при разложении соли диазония в метаноле, тогда как количество 2-метилантрахинона (27) возрастает до 65 %. В случае 1-амино-2-бензилантрахинона (26) образование гетероциклического производного антрахинона при разложении соли диазония в этаноле является преобладающим процессом: выход 3-фенил-6,11-дигидроантра[2,1-d]пиразол-6,11-диона (30) составляет 76,5 %, обнаруживается лишь небольшое количество 2-бензилантрахинона (28).



Таким образом, 2-алкилзамещенные антрахинонилдиазониевые соли в алифатических спиртах могут реагировать по двум направлениям: во-первых, по пути замены диазогруппы на водород, с образованием 2-алкилантрахинонов; во-вторых, путем внутримолекулярной циклизации с замыканием пиразольного цикла. В литературе описано образование азотсодержащих гетероциклов в тех случаях, когда в орто-положении к диазогруппе находится заместитель, содержащий двойную или тройную углерод-углеродную связь (реакции Рихтера, Борше-Кельша, Видмана-Штермера). Сведений, относящихся к подобным циклизациям 1-диазо-2-алкилантрахинонов, нами не обнаружено.

Выводы:

1. Показано, что классический вариант реакции Гомберга-Бахмана-Хея, основанный на разложении арендиазониевых солей щелочью или ацетатом натрия в среде ароматического соединения, мало пригоден для синтеза арилантрахинонов, исходя из солей 1- или 2-антрахинонилдиазония, ввиду низкого выхода целевых соединений.

2. Применительно к 1- и 2-аминоантрахинонам впервые исследован модифицированный вариант реакции Гомберга-Бахмана-Хея, заключающийся в обработке первичного ариламина эфиром азотистой кислоты в среде жидкого ароматического соединения (апротонное диазотирование), и установлено, что данным способом аминоантрахиноны в одну стадию и с хорошим выходом могут быть превращены в арилантрахиноны.

Близкий к этому результат арилирования достигается также при диазотировании аминоантрахинонов сухим нитритом натрия в смеси жидкого ароматического углеводорода и муравьиной кислоты.

3. Изучено влияние природы диазониевой соли, арилируемого соединения, катализатора, растворителя и других факторов на процесс арилирования непредельных соединений солями антрахинонилдиазония. Показано, что арилированию подвергаются лишь непредельные соединения с активированной двойной связью $C=C$ (акриламид, акрилаты, метакрилаты, п-бензохинон и т. п.). Обнаружено, что проведение реакции арилирования в водном ацетоне сопровождается побочной реакцией азосочетания соли антрахинонилдиазония с ацетоном.

4. Обнаружена и впервые исследована катализируемая кислотами циклоконденсация аминоантрахинонов с кетонами, которая в отношении структуры получаемых продуктов и механизма их образования существенно отличается от известной конденсации α -аминоантрахинонов с кетонами в

присутствии щелочей. Предложен механизм циклоконденсации, включающий кротоновую конденсацию кетона, нуклеофильное присоединение аминокротонового к связи $C=C$ получившегося α,β -непредельного карбонильного соединения, замыкание азинового цикла и дегидратацию. Показана применимость циклоконденсации как для α -, так и для β -аминокротонов, а также возможность участия в ней ациклических и циклических кетонов.

5. Показано, что 2-алкилантрахиноны могут быть получены диазотированием 1-амино-2-алкилантрахинонов, которые легкодоступны с помощью реакции Маршалка, с последующей заменой диазогруппы на водород. При этом обнаружено неожиданное конкурирующее взаимодействие диазогруппы с орто-расположенной алкильной группой, которое приводит к замыканию пиразольного цикла. Предложена схема протекания конкурирующего процесса.

6. Установленные в работе закономерности поведения аминокротонов в реакции с кетонами, реакциях диазотирования и замещения диазогруппы могут служить научной основой при планировании стратегии и тактики синтезов в ряду производных антрахинона.

Список научных публикаций.

1. Денисов В.Я., Ткаченко Т.Б., Мусин С.Ю. Синтез арилантахинонов-промежуточных продуктов для цветообразующих компонент / Журн. научн. и прикладн. фотографии. - 2002 г.- Т. 47, №5.- С. 28-32.
2. Денисов В.Я., Ткаченко Т.Б., Гречнева С.А. Синтез гетероциклических производных 9,10-антрахинона / Изв. вузов. Химия и химическая технология - 2002 г. Т.45, вып. 6. С. 39-42.
3. Денисов В.Я., Ткаченко Т.Б. Исследование реакций солей антрахинонилдиазония / Изв. вузов. Химия и химическая технология - 2005 г. Т. 48, вып. 9. С. 99-103.

4. Ткаченко Т.Б. Реакция арилирования ядра 9,10-антрахинона / III Международная научно-практическая конференция "Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири". Тез. докл.-Кемерово: 1997 г. - С. 98-99.
5. Денисов В.Я., Ежова С.В., Ткаченко Т.Б. Реакции производных 9,10-антрахинона, протекающие с усложнением углеродного скелета / IV Международная научно-практическая конференция "Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири". Тез. докл.-Томск: 1998 г. - С. 61-62.
6. Ткаченко Т.Б., Пронина С.Н. Алкилирование ядра 9,10-антрахинона / Всероссийская научная конференция "Молодежь и химия". Тез.докл. – Красноярск: 1998 г. – С.47-48.
7. Денисов В.Я., Ткаченко Т.Б., Гречнева С.А. Новый синтез гетероциклических производных 9,10-антрахинона Труды международной научно-практической конференции "Химия-XXI век: новые технологии, новые продукты". Кемерово: 2000 г.-С. 74-76.
8. Ткаченко Т.Б., Чиркова Е.Г. Алкилирование ядра 9,10-антрахинона / Молодежная научная школа по органической химии. Тез.докл.-Екатеринбург, 2000 г.-С.274
9. Денисов В.Я., Чуйкова Т.В., Ткаченко Т.Б. Реакции антрахинонов, протекающие с усложнением углеродного скелета / Научная конференция, посвященная 70-летию со дня рождения акад. Коптюга В.А. "Современные проблемы органической химии". Тез. докл.-Новосибирск: Изд. НГУ, 2001 г. - С. 103.
- 10.Ткаченко Т.Б., Сдобникова Ю.И. Арилирование ядра 9,10-антрахинона/ Труды областной научной конференции "Молодые ученые Кузбассу. Взгляд в XXI век". Кемерово: Изд. КемГУ, 2001 г. – С.43.

- 11.Ткаченко Т.Б., Швачунова Е.М. Исследование реакции разложения антрахинонил diaзониеских солей в присутствии этиленовых соединений / Труды областной научной конференции "Молодые ученые Кузбассу. Взгляд в XXI век". Кемерово: Изд. КемГУ, 2001 г. – С.48.
- 12.Ткаченко Т.Б., Шмырина А.В. Исследование реакции разложения антрахинонил diaзониеских солей в водно-ацетоновой среде / XL Международная конференция "Студент и научно-технический прогресс". Новосибирск: Изд. НГУ, 2002 г. – С.149.

Подписано в печать 7.10.05. Формат 60х84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Уч.-изд. л. 1,5. Тираж 100 экз.

Заказ № 133/ ГОУ ВПО “Кемеровский государственный университет”.

650043, Кемерово, ул. Красная, 6.

Отпечатано в издательстве “Кузбассвузиздат”. 650043, Кемерово,

ул. Ермака, 7.