

УДК 547.673.5

В.Я.Денисов, С.Ю.Попов

ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 1-ДИАЛКИЛАМИНОАНТРАХИНОНОВ

Гетероциклические системы, содержащие ядро антрахинона, конденсированное с гетероциклом, лежат в основе многих синтетических красителей и других практически ценных веществ [1-3]. Ранее одним из нас совместно с Е.П.Фокиным и Л.Н. Анишиной [4] установлено, что производные антра[1,9-*bc*]пиррола образуются при термодегидратации (200-250°C) 1-диалкиламиноантрахинонов в пиридине и других полярных растворителях. Это превращение, протекающее без дополнительного активирования α -метиленового звена алкильной группы, позволяет получать антропирролы из 1-диалкиламиноантрахинонов, содержащих в качестве заместителя остаток циклического амина (пиперидина, морфолина) либо диалкиламина с длинными алкильными цепями, что существенно расширяет синтетические возможности метода 1,9-циклизации. Известно также, что при наличии в орто-положении к третичной аминогруппе амидной группы возможны превращения с участием последней. В частности, при нагревании 1-диметиламино-2-ациламиноантрахинонов в пиридине или N,N-диэтиланилине имеет место внутримолекулярное нуклеофильное замещение третичной аминогруппы амидной группой с образованием производных антра[2,1-*d*]оксазола [5]. В связи с этим детальное изучение превращений 2-

замещенных 1-диалкиламиноантрахинонов является актуальной и важной задачей синтетической органической химии.

Данная работа посвящена исследованию превращений 1-диалкиламино-2-амино (I)- и N-ацил-1-диалкиламино-2-аминоантрахинонов (II). Исходные соединения с ациламиногруппой в положении 2 (II) получены главным образом путем нуклеофильного замещения атома хлора в N-бензоил- или N-ацетил-1-хлор-2-аминоантрахинонах на остаток ациклического или циклического диалкиламина. Из них путем кислотного гидролиза получены соединения с первичной аминогруппой в положении 2 (I). 1-Диэтиламино-2-ациламиноантрахиноны получены, исходя из 1-хлор-2-нитроантрахинона, путем нуклеофильного замещения атома хлора на диэтиламиногруппу, восстановления нитрогруппы до аминогруппы и ацилирования последней уксусным ангидридом либо бензоилхлоридом (см. рис.1).

Изучение термолитических превращений соединений I-II показывает, что эти превращения протекают разнообразно и могут служить основой для получения конденсированных азотсодержащих гетероциклических систем различных типов: антра[1,9-*bc*]пирролов (III), антра[1,2-

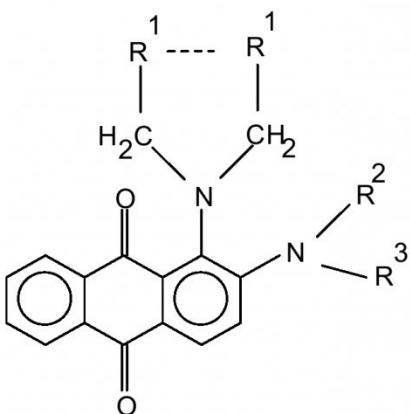
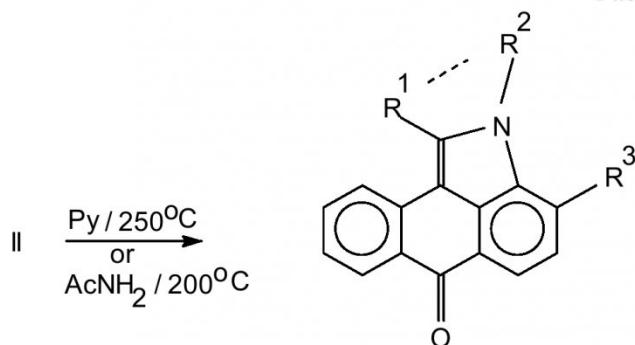


Рис.1



(IIв, IIг, IIд, IIе, IIж)

- I a** $R^1=R^2=R^3=H;$
б $R^1+R^1=(CH_2)_3, R^2=R^3=H$
II а $R^1=R^2=H, R^3=Ac;$
б $R^1=R^2=H, R^3=Bz;$
в $R^1+R^1=(CH_2)_3, R^2=H, R^3=Ac;$
г $R^1+R^1=(CH_2)_3, R^2=H, R^3=Bz;$
д $R^1+R^1=(CH_2)_3, R^2=H, R^3=CHO;$
е $R^1=Me, R^2=H, R^3=Ac;$
ж $R^1=Me, R^2=H, R^3=Bz;$
з $R^1+R^1=CH_2OCH_2, R^2=H, R^3=Bz$

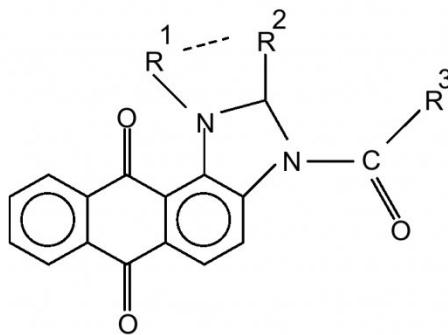
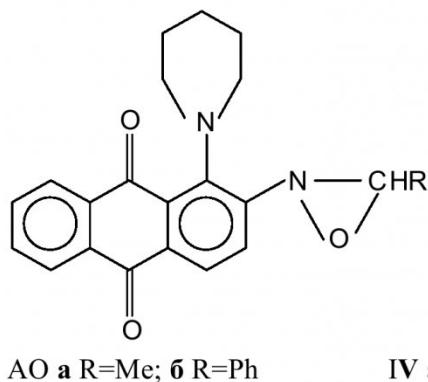
- III а** $R^1=Me, R^2=Et, R^3=NHAc;$
б $R^1+R^2=(CH_2)_4, R^3=NHAc;$
в $R^1+R^2=(CH_2)_4, R^3=NHBz;$
г $R^1+R^2=(CH_2)_4, R^3=H;$
д $R^1+R^2=(CH_2)_4, R^3=NH_2$

Рис.2

d]имиазолов (IV), антра[2,1-*d*]оксазолов (V). Направление циклизации зависит от условий термолиза (растворитель, температура) и от природы заместителей в положениях 1 и 2.

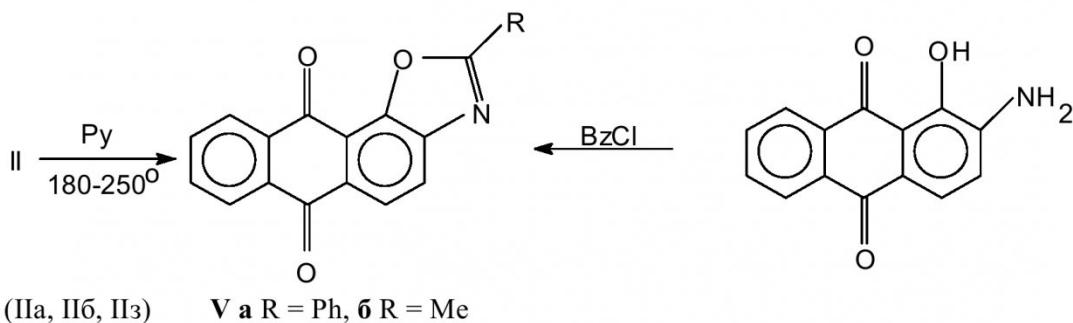
Соединения (II), содержащие в положении 1 диэтиламино- или пиперидиногруппу, при термолизе в пиридине при 250°C, а также при термолизе в таких растворителях, как ацетамид и этиленгликоль при 180-200°C циклизуются с замыканием пери-конденсированного пиррольного цикла, т.е. превращаются в антрапирролы (III). Циклизация сопровождается частичным отщеплением ациламиногруппы, а в случае формиламинопроизводно-

более низкой температуре (180°C), то главными продуктами реакции оказываются не антрапирролы (III), а иные соединения, имеющие глубокий, красно-фиолетовый цвет. Для полученных соединений первоначально] была предложена структура N-(1-пиперидино-2-антрахинонил) оксазиридинов (АО) [6], однако дальнейшие исследования не подтвердили изомеризацию амидной группы в оксазиридиновую. Английскими химиками [7], повторившими указанный эксперимент, для красно-фиолетовых продуктов реакции предложена структура производных антра[1,2-*d*]имиадзолина (IV). Независимо проведенное нами уточнение



IV **а** $R^1 + R^2 = (CH_2)_4$, $R^3 = Me$; **б** $R^1 + R^2 = (CH_2)_4$, $R^3 = Ph$;
в $R^1 = Et$, $R^2 = Me$, $R^3 = Me$; **г** $R^1 + R^2 = (CH_2)_5$, $R^3 = Ph$

Рис.3.



го (II д) – отщеплением как ациламиногруппы, так и формильной группы. Например, при термолизе в пиридине ациламин (II в) дает смесь антрапирролов (III б) и (III г), ациламин (II д) – смесь антрапирролов (III д) и (III г) (см.рис.2)

Строение антрапирролов (III) установлено на основе аналитических и спектральных данных, а также подтверждено гидролизом ациламиноантрапирролов (III б) и (III в) до аминоантрапиррола (III д) и превращением последнего (путем диазотирования и замены диазогруппы на водород) в антрапиррол (III г), который описан в работе [4]. Антрапирролы представляют собой желтые кристаллические вещества. Их растворы в органических растворителях обладают интенсивной зеленой флуоресценцией, поэтому они могут найти применение в качестве люминесцентных составляющих флуоресцентных красок.

Если термолиз 1-пиперидино-2-ациламиноантрахинонов (II в, г) проводить в пиридине при

Рис.4

структуре этих веществ методами ЯМР и масс-спектрометрии, а также изучение термолиза в пиридине при 180°C ряда других ациламинов (II) и исследование химических свойств продуктов термолиза согласуются с выводом, что в указанных условиях имеет место внутримолекулярная циклизация с замыканием ангуллярно-конденсированного дигидроимиадольного кольца (см.рис.3).

Способность циклизоваться с замыканием ангуллярно-конденсированного дигидроимиадольного кольца свойственна не только 1-пиперидино-2-ациламиноантрахинонам, но и ациламинам (II), содержащим в положении 1 диэтиламино- или пергидроазепиногруппу. При термолизе их в пиридине при 180°C нами получены соответствующие производные антра[1,2-*d*]имиадзолина с выходом 80-85%. В отличие от этого, соединения (II) с диметиламино- или морфолиногруппами в положении 1 при термолизе в пиридине образуют дигидроимиадолы (IV) лишь в незначительных

количествах (выход менее 10%). Основным направлением реакции является внутримолекулярное нуклеофильное замещение третичной аминогруппы соседней амидной группой с образованием производных антра[2,1-*d*]оксазола (V). Циклизация 1-диметиламино-2-ациламиноантрахинонов (III, IV) в оксазолы (V) изучалась ранее и было показано, что эта циклизация происходит не только при термолизе в пиридине, но и в N,N-диэтиланилине [5]. Строение продуктов циклизации подтверждено встречным синтезом их из 1-гидрокси-2-аминоантрахинона. Как установлено нами, подобная циклизация характерна также для 1-морфолино-2-бензоилиаминоантрахинона (III), который дает соответствующий оксазол (VI) с выходом 75%. Напротив, ациламины (IV), содержащие в положении 1 диэтиламино-, пиперидино- или пергидроазепиногруппу, не обнаруживают склонности к такой циклизации (см.рис.4)..

Превращения 1-дialкиламино-2-аминоантрахинонов (I) менее разнообразны. При термолизе в пиридине они образуют производные антра[1,2-*d*]имида (VI) с умеренным выходом. Нами

найдено, что данная циклизация гладко происходит при нагревании аминов (I) в нитробензоле. Выход продуктов реакции составляет 70-75%. Структура полученных соединений подтверждена их синтезом путем окисления 1-пиперидино- и 1-диметиламино-2-аминоантрахинонов трифтормонадуксусной кислотой по известной методике.

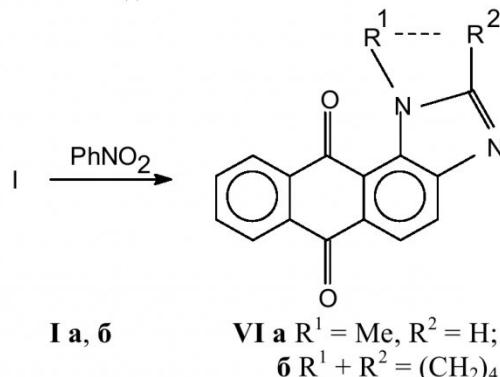


Рис.5.

Характеристики соединений (III-IV), которые получены в результате указанных выше циклизаций, приведены в таблице.

Температуры плавления и данные элементного анализа антрапирролов и антраимидазолинов

Соединение	Т. пл., °C	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
		C	H	N		C	H	N
IIIa	305-307	75,51	5,55	8,68	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	75,47	5,66	8,80
IIIб	303-305	76,21	5,82	8,92	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₂	76,36	5,45	8,48
IIIв	292-294	79,93	4,85	7,29	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂	79,59	5,10	7,14
IIIг	218-220	83,95	5,50	4,71	C ₁₉ H ₁₅ NO	83,52	5,50	5,13
IIIд	264-266	78,66	5,34	9,43	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O	79,16	5,55	9,72
IVa	170-171	72,63	5,78	8,01	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₃	72,83	5,20	8,09
IVб	207-209	76,14	4,93	6,73	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₃	76,47	4,90	6,86
IVв	155-156	69,56	5,14	8,75	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₃	69,76	5,39	8,38
IVг	191-193	76,54	5,20	6,76	C ₂₇ H ₂₂ N ₂ O ₃	76,78	5,21	6,63

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горелик, М.В. Химия антрахинонов и их производных.- М.: Химия, 1983.- 296 с.
- Степанов, Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей.- М.: Химия, 1977. - 488 с.
- Венкатараман, К. Химия синтетических красителей. Т. 2. Пер. с англ. – Л.: Химия, 1957. – 860 с.
- Денисов, В.Я. Термолиз 1-дialкиламиноантрахинонов – новый путь синтеза производных антра[1,9-*bc*]пиррола/ В.Я.Денисов, Л.Н.Анишина, Е.П.Фокин// ХГС, 1975.- № 10.- С. 1360 – 1363.
- Фокин, Е.П. Внутримолекулярное нуклеофильное замещение третичной аминогруппы в 1-диметиламино-2-ациламиноантрахинонах/ Е.П.Фокин, В.Я.Денисов, Л.Н.Анишина// Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н., 1970.- № 2.- Вып. 1.- С. 83-86.
- Фокин, Е.П. Термическое и фотохимическое превращение амидной группы в оксазиридиновую в 1-пиперидино-2-ациламиноантрахинонах/ Е.П.Фокин, В.Я.Денисов// ЖОрХ, 1968.- Т. 4.- № 8. С. 1486-1490.
- J.Lynch, O.Meth-Cohn// J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1973.- N 9.- P. 920-926.

□ Авторы статьи:

Денисов
Виктор Яковлевич
- докт. хим. наук, профессор, зав.
каф. органической химии
Кемеровского гос. университета
e-mail: chemdek@kemsu.ru

Попов
Станислав Юрьевич
- ведущий инженер каф. органиче-
ской химии Кемеровского государ-
ственного университета
Tel. 3842-58-06-05