

УДК 547.673

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АНТРАГИДРОКИНОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

В. Я. Денисов, М. А. Илясова

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF THE ANTHRAHYDROQUINONE AND HIS DERIVATIVES

V. Ja. Denisov, M. A. Iljasova

В работе показано, что переход от антрахинона к его восстановленной форме (антрагидрохинону) позволя-
ет осуществить в случае 1-аминоантрахинона такие реакции, как азосочетание и образование азометинов.

Приведены данные по восстановительному ацелированию антрахинона и аминоантрахинонов с образова-
нием соответствующих 9,10-диацетоксиантраценов, а также данные по взаимодействию восстановленных форм
1-аминоантрахинона с солями арендиазония и бензальдегидом.

The paper shows the possibility of increasing the ability for interaction with electrophilic reagents by transition from
anthraquinone to anthrahydroquinone. The anthrahydroquinone and this aminoderivatives was obtained by hydrogena-
tion of anthraquinone and aminoanthraquinones. It was shown that 1-aminoanthrahydroquinone formed azocompounds
and azometine.

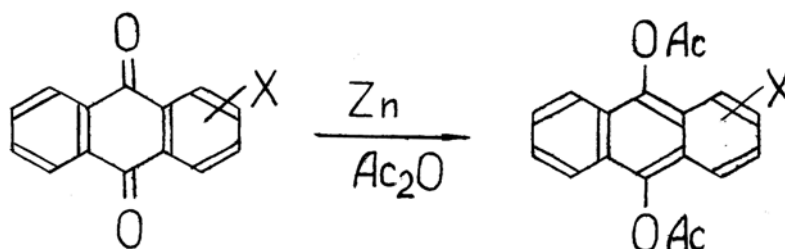
Ключевые слова: антрахинон, 1-аминоантрахинон, восстановление, антрагидрохинон, аминоантрагидрохи-
нон, реакция азосочетания, образование азометина.

Keywords: anthraquinone, 1-aminoanthraquinone, hydrogenation, anthrahydroquinone, aminoanthrahydroquinone,
reactions.

Антрахинон и его производные из-за электроно-
акцепторного влияния двух карбонильных групп об-
ладают низкой активностью по отношению к элек-
трофильным реагентам, в частности, они не подвер-
гаются алкилированию и ацилированию в ядро по
реакции Фриделя-Крафца [1 – 3]. Одним из общих
приемов повышения у антрахинона и его производ-
ных активности к взаимодействию с электрофильны-
ми реагентами является устранение неблагоприятного
электроноакцепторного влияния карбонильных групп.
Это может быть достигнуто путем восстановления
хиноидного кольца. Переход к восстановленным
формам позволяет успешно осуществлять в ряду ан-
трахинона реакции, которые невозможны для хино-
идной формы. Наглядным примером использования
такого приема является электрофильное алкилирова-
ние ядра амина- и оксиантрахинонов по реакции
Маршалка, при которой производные антрахинона
восстанавливают действием дитионита натрия в ще-
лочной среде [1, с. 192]

Среди различных известных восстановленных
форм антрахинона и его производных наиболее важ-
ны антрагидрохиноны (9,10-диоксиантрацены) и ме-

зо-антроны. В то время как антроны относительно
стабильны, антрагидрохиноны, за редким исключени-
ем, неустойчивы и легко окисляются в соответствую-
щие хиноны. Однако они могут быть получены и вы-
делены в виде простых или сложных эфиров. Б. Н. Ко-
локоловым и С. И. Брагиной разработана методика
получение ацетатов антрагидрохинонов, основанная
на обработке производных антрахинона цинком и
уксусным ангидридом в ДМФА или диоксане, содер-
жащем небольшое количество гидроксида калия, при
температуре 95° [2]. Нами синтезированы по указан-
ной методике описанные в литературе 9,10-диацето-
ксиантрацен (1), 1-ацетиламино-9,10-диацетоксиан-
трацен (2) и 2-ацетиламино-9,10-диацетоксиантрацен
(3), а также показана пригодность этой методики для
восстановительного ацелирования α-аминоантра-
хинонов с третичной и вторичной аминогруппой.
В частности, получены 1-пиперидино-9,10-диацето-
ксиантрацен (4) и 1-метиламино-9,10-диацетокси-
антрацен (5). Строение впервые полученных соедине-
ний (4, 5) подтверждено элементным анализом и ИК
спектрами.



X=H(1); 1-NHAc(2); 2-NHAc(3); 1-C₅H₁₀N(4); 1-NHMe(5)

С целью поиска оптимальных условий восстановительного ацетилирования 1-аминоантрахинона изу-

чено восстановление последнего в различных растворителях. Результаты опытов представлены в таблице.

Таблица

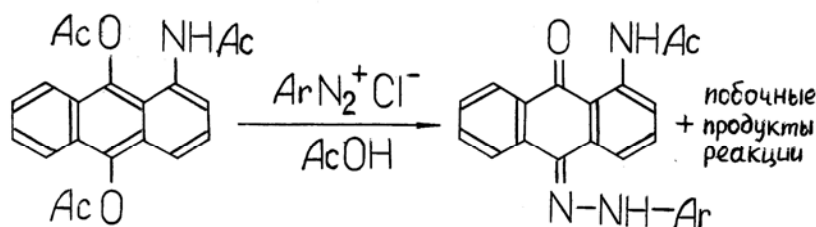
Восстановительное ацетилирование 1-аминоантрахинона действием цинка и уксусного ангидрида в различных растворителях

Растворитель	Добавленное основание	Выход соединения 2, %
Диметилформамид	нет	32,9
Диоксан	Гидроксид калия	63,5
Смесь уксусной кислоты и уксусного ангидрида	Ацетат натрия	54,4
Этанол	Ацетат натрия	20,0
Этилацетата	Ацетат натрия	26,3

Как видно из таблицы, наилучшие результаты достигаются при проведении реакции в диоксане в присутствии гидроксида калия и в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия.

При изучении свойств ацетатов антрагидрохинонов (1-5) установлено, что соединение 2 в уксусной

кислоте реагирует с солями диазония, образуя мезо-арилазопроизводные, которые в твердом состоянии существуют в форме арилгидразонов (6-8). Выход азосоединений 40 – 50 %. Строение соединений 6-8 подтверждено данными элементного анализа, ИК спектрами и химическими свойствами.

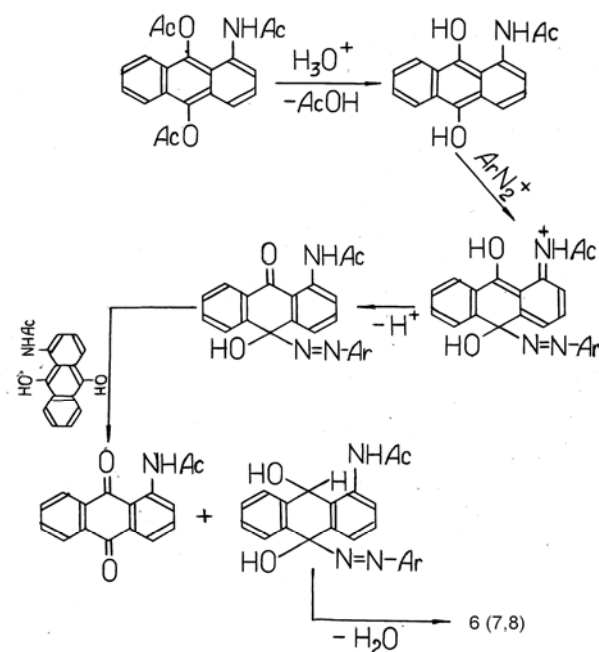


6 (Ar = C₆H₅);

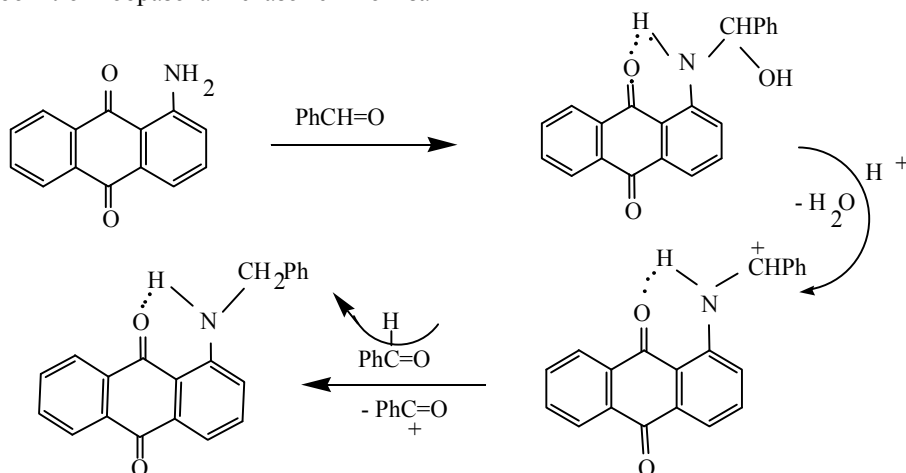
7 (Ar = C₆H₄Br-p);

8 (Ar = C₆H₄NO₂-p)

В отличие от соединения 2, сам 9,10-диацетоксиантрацен(1) не вступает в реакцию с солями диазония в уксуснокислом растворе. По-видимому, наличие электронодонорной группы, повышающей электронную плотность на мезо-углеродном атоме ядра, является необходимым фактором. Можно предположить следующую схему реакции, допускающую процесс межмолекулярного окисления-восстановления в соответствии с литературными данными:



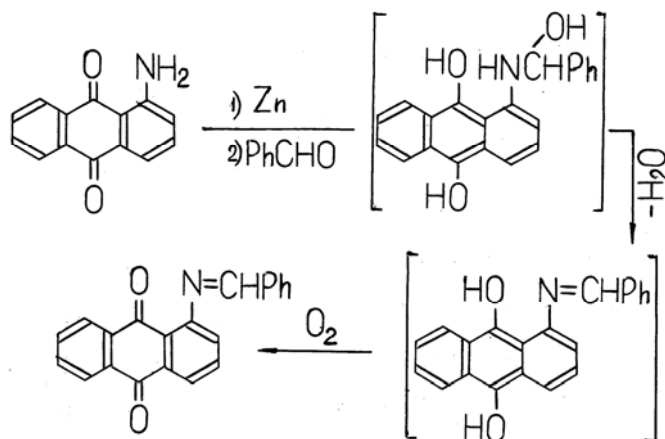
Переход от аминоантрахинона к его восстановленной форме оказывается подходящим приёмом для получения азометинов из 1-аминоантрахинона. Из-за наличия внутримолекулярной водородной связи (ВВС) между первичной α-аминогруппой и соседним хиноидным карбонилем образование азометинов за-



Следовало ожидать, что устранение влияния карбонильных групп антрахинона будет облегчать дегидратацию промежуточно образующегося при взаимодействии с арилальдегидом аминокарбинола. Дейст-

труднено, так как должно происходить с разрывом ВВС. Например, 1-аминоантрахинон реагирует с бензальдегидом в присутствии серной кислоты без разрыва ВВС и образует при этом N-бензил-1-аминоантрахинон [4].

вительно, в восстановленной форме 1-аминоантрахинон при взаимодействии с бензальдегидом дает соответствующий азометин.



Таким образом, переход от аминопроводных антрахинона к их восстановленным формам (антрагидрохинонам) даёт возможность проводить реакции, в которых хиноидная форма не способна участвовать (взаимодействие с солями диазония, синтез азометинов из 1-аминоантрахинона).

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на приборе Specord M-80 в вазелиновом масле и таблетках KBr. Спектры ПМР записывали на приборе Bruker AC-200 в дейтерохлороформе и DMSO-d6 (внутренний стандарт ГМДС). Контроль за протеканием реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках «Силуфол». Идентичность веществ устанавливали сравнением их ИК спектров и по отсутствию депрессии т. пл. смешанной пробы.

1. Получение 9,10-диацетоксиантрацена (1)

В трёхгорлую колбу, снабжённую мешалкой, воздушным холодильником и термометром, помещают 1 г (4,8 ммоль) антрахинона в 50 мл диоксана. При перемешивании добавляют 5 г (76,9 ммоль) цинковой

пыли, 0,05 г (0,9 ммоль) твердой щелочи и по каплям 10 мл (105,8 ммоль) уксусного ангидрида. Нагревают до 95 °С, выдерживают при этой температуре 15 мин. Фильтруют в горячем виде. Фильтрат выливают на лёд с водой (300 мл). Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 1,02 г (65,5 %). Бесцветные иглы, температура плавления 268–270 °С. По литературным данным [3] т. пл. 270 °С. Растворы в уксусной кислоте и спирте обладают синей флюоресценцией.

2. Получение 1-ацетиламино-9,10-диацетоксиантрацена (2)

В колбу, снабжённую мешалкой, воздушным холодильником, термометром, помещают 1 г (4,5 ммоль) 1-аминоантрахинона в 50 мл диоксана. При перемешивании добавляют 5 г (76,9 ммоль) цинковой пыли, 0,05 г (0,9 ммоль), твердой щелочи и по каплям 10 мл (105,8 ммоль) уксусного ангидрида. Нагревают до 95 °С. Выдерживают 15 мин. Горячий раствор фильтруют. Фильтрат выливают на смесь воды и льда (300 мл). Выпавший осадок отфильтровывают,

промывают водой, сушат. Выход 0,99 г (63,57 %). Перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Желтые пластинки т. пл. 228–230 °С. По литературным данным [3] температура плавления 230 °С. Найдено %: С 68,08; 68,01; Н 5,03; 5,14; N 4,49; 4,31; содержание СОСН₃ групп 37,62; 36,60. С₂₀H₁₇O₅N₂. Вычислено %: С 68,2; Н 4,48; N 3,98; содержание СОСН₃ групп 36,7.

3. Получение 2-ацетиламино-9,10-диацетоксиантрацена (3)

В трёхгорлую колбу, снабженную мешалкой, воздушным холодильником и термометром, помещают 1 г (4,5 ммоль) 2-аминоантрахинона в 50 мл ДМФА. При перемешивании добавляют 5 г (76,9 ммоль) цинковой пыли и по каплям 10 мл (105,8 ммоль) уксусного ангидрида. Нагревают до 95 °С и выдерживают 15 мин. Фильтруют в горячем виде. Фильтрат выливают на лёд с водой (300 мл). Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 0,7 г (45,1 %). Перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Температура плавления 279–281 °С. По литературным данным [3] температура плавления 282 °С.

4. Получение 1-метиламино-9,10-диацетоксиантрацена (5)

В трёхгорлую колбу, снабженную мешалкой, воздушным холодильником и термометром, помещают 1 г (4,2 ммоль) 1-метиламиноантрахинона в 30 мл ДМФА. При перемешивании добавляют 5 г (76,9 ммоль) цинковой пыли и по каплям 5 мл (52,9 ммоль) уксусного ангидрида. Смесь нагревают до температуры 95 °С и выдерживают 1 час. Горячий раствор фильтруют. Фильтрат выливают на лёд с водой (250 г). Экстрагируют бензолом. Экстракт упаривают под вакуумом до половины. Добавляют гексан для осаждения продукта. Осадок желтого цвета отфильтровывают, промывают гексаном, сушат. Выход 0,7 г (32,25 %). Перекристаллизовывают из петroleйного эфира. Температура плавления 123–125 °С. Найдено %: С 70,14; 70,42; Н 5,08; 5,12; N 4,06; 4,13. С₁₉H₁₇O₄N. Вычислено %: С 70,59; Н 5,26; N 4,33.

5. Получение 1-пиперидино-9,10-диацетоксиантрацена (4)

В колбу, снабженную мешалкой, воздушным холодильником и термометром, помещают 3 г (3,4 ммоль) 1-пиперидиноантрахинона в 70 мл уксусного ангидрида, добавляют 6 г (73 ммоль) ацетата натрия. При перемешивании вносят мелкими порциями 9 г (138 ммоль) цинковой пыли. Реакционную смесь нагревают до кипения, при этом цвет раствора из красного становится желтым. Смесь кипятят 3 мин. Фильтруют в горячем виде. Фильтрат выливают на смесь воды и льда (250 г). Выдерживают до разложения уксусного ангидрида. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 3,5 г (98,9 %). После перекристаллизации из смеси бензола и петroleйного эфира вещество получают в виде желтых кристаллов. Температура плавления 202–204 °С. Найдено %: С 73,09; 73,22; Н 6,14; 6,10; N 3,53; 3,67. С₂₃H₂₃O₄N. Вычислено %: С 73,21; Н 6,10; N 3,71. В ИК-спектре полученного соединения (в KBr) отсутствуют полосы карбонильных групп антрахинона и наблюдаются следующие полосы поглощения (см⁻¹): 3070, три по-

лосы в области 2940–2800, интенсивная полоса при 1775, полоса при 1630 и ряд других полос. Полосы в области 2940–2800 отвечают валентным колебаниям алифатических связей С–Н (пиперидиновое кольцо, ацетатные группы). Полосы при 1775 отвечают валентным колебаниям С=О ацетатных групп и полоса 1630 отвечает колебаниям С=С ароматических ядер.

6. Получение п-нитрофенилдиазоний хлорида

27,6 г чистого п-нитроанилина тщательно растирают, растворяют в 180 мл концентрированной химически чистой соляной кислоты и оставляют на несколько часов. Затем медленно при хорошем размешивании добавляют воду, доводят объем до 1 л и фильтруют. Получают 0,2 н раствор п-нитроанилина. Отбирают 50 мл 0,2 н раствора п-нитроанилина в мерную колбу емкостью 200 мл, в которую предварительно наливают 15 мл химически чистой соляной кислоты. Раствор охлаждают до +5 °С, возможно быстрее приливают в колбу охлажденный раствор 0,5 н нитрита натрия на 10 % более теоретического и доводят объем до метки добавлением охлажденной воды.

7. Получение фенилдиазоний хлорида

В стакане 6,47 г (0,05 моль) солянокислого анилина растворяют в 150 мл разбавленной соляной кислоты (1:1), охлаждают снаружи льдом и при перемешивании приливают 50 мл 1 н раствора нитрита натрия так, чтобы температура смеси не поднималась выше +2 °С. Диазораствор переливают в мерную колбу на 250 мл и доводят до метки разбавленной соляной кислотой (1:1). Получают 0,2 н раствор фенилдиазоний хлорида.

8. Получение п-бромфенилдиазоний хлорида

4,3 г п-броманилина растворяют при нагревании в 50 мл воды и 15 мл концентрированной соляной кислоты, охлаждают, добавляют 20 г льда и медленно приливают 25 мл 1 н раствора нитрита натрия.

9. Получение 10-п-нитрофенилгидразона 1-ацетиламиноантрахинона (8)

0,5 г (1,4 ммоль) 1-ацетиламино-9,10-диацетоксиантрацена растворяют при нагревании в 50 мл уксусной кислоты. Раствор охлаждают до комнатной температуры и приливают по каплям в течение часа 28 мл раствора п-нитродиазобензола. Раствор перемешивают ещё 1,5 часа. Смесь приобретает темнокрасный цвет. Выливают на воду. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 0,4 г (69 %). Очищают хроматографически на колонке, наполненной окисью алюминия (элюент – бензол), перекристаллизовывают из бензола. Коричневый порошок, температура плавления 268 – 270 °С. Найдено %: С 71,92; 72,04; Н 3,44; 3,36; N 11,22; 11,17. С₂₂H₁₆O₄N₄. Вычислено %: С 72,13; Н 3,28; N 11,47.

10. Получение 10-п-бромфенилгидразона 1-ацетиламиноантрахинона (7)

0,5 г (1,4 ммоль) 1-ацетиламино-9,10-диацетоксиантрацена растворяют при нагревании в 50 мл уксусной кислоты. Раствор охлаждают до комнатной температуры и приливают по каплям в течение часа при перемешивании 36,4 мл раствора п-бромдiazобензола. Раствор перемешивают ещё в течение 1,5 часа. Выливают на воду, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 0,39 г (67,8 %). Перекристаллизовывают из бензола. Температура

плавления 224–225 °С. Найдено %: С 60,30; 60,54; Н 3,68; 3,72; Вг 19,03; 19,07; N 9,91; 10,11; C₂₂H₁₆O₂N₃Br. Вычислено %: С 60,7; Н 3,69; N 9,66; Вг 18,5.

11. Гидролиз азосоединения

0,25 г 10-п-нитрофенилгидразона 1-ацетиламиноантрахинона и 12 мл концентрированной серной кислоты перемешивают при комнатной температуре до исчезновения исходного соединения. Контроль за реакцией ведут методом ТСХ. Через 10 минут исходное соединение не обнаруживается. Смесь выливают на лед. Желтый осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 0,17 г 1-ацетиламиноантрахинона. Желтые иглы с т. пл. 219–220 °С. Депрессии с заведомым образцом 1-ацетиламиноантрахинона не обнаружено.

12. Получение 10-фенилгидразона 1-ацетиламиноантрахинона (6)

0,5 г (1,4 ммоль) 1-ацетиламино-9,10-диацетоксиантрацена растворяют при нагревании в 50 мл уксусной кислоты. Раствор охлаждают до комнатной температуры и приливают к нему по каплям в течение часа при перемешивании 30 мл раствора фенилдиазоний хлорида. Смесь перемешивают в течение 1,5 часа, выливают в воду, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход продукта реакции 0,34 г (68 %). После перекристаллизации из бензола – оранжевый кристаллический порошок, т. пл. 177–179 °С. Найдено %: С 74,14; 74,28; Н 4,46; 4,62; N 18,03; 18,27. C₂₂H₁₇O₂N₃. Вычислено %: С 74,36; Н 4,79; N 18,31.

13. Получение 9-п-нитрофенилгидразона 2-ацетиламиноантрахинона

1 г 2-ацетиламино-9,10-диацетоксиантрацена растворяют при нагревании в ДМФА. Раствор охлаждают до температуры +5 °С. К охлажденному раствору при перемешивании добавляют 2 г NaOH, растворенного в 20 мл воды. Цвет раствора становится красным. Постепенно добавляют 56 мл раствора п-нитродиазобензола. Смесь выливают на воду. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой,

сушат. Выход 0,4 г (36,3 %). Перекристаллизовывают из бензола. Желтый порошок, температура плавления 235–237 °С. Найдено %: С 72,02; 72, 36; Н 3,48; 3, 52; N 11, 65; 11, 78. C₂₂H₁₆O₄N₄. Вычислено %: С 72,13; Н 3,28; N 11,47.

14. Синтез 1-бензиламиноантрахинона

В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают 1,11 г (5 ммоль) 1-аминоантрахинона, 10 мл (0,1 ммоль) бензальдегида, добавляют 0, мл (0,7 ммоль) 50 %-ной серной кислоты и нагревают смесь при температуре 145–150 °С в течение 30 мин. Смесь охлаждают до комнатной температуры, разбавляют 10 мл пропилового спирта, дают отстояться в течение 1 часа, осадок отфильтровывают, промывают пропиловым спиртом (5 мл), затем водой, сушат. Получают 1,14 г (73 %) 1-бензиламиноантрахинона. После перекристаллизации из толуола препарат представляет собой темнокрасные иглы, т. пл. 188 – 189 °С. По литературным данным [2] т. пл. 188 – 189 °С.

15. Синтез 1-бензилдениминоантрахинона

В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают 1,11 г (5 ммоль) 1-аминоантрахинона, 30 мл диметилформамида, 0,65 г (10 ммоль) порошкообразного цинка и 2 мл (20 ммоль) бензальдегида. Смесь перемешивают при температуре 95 °С в течение 1 часа, фильтруют в горячем виде от цинка, осадок на фильтре промывают 5 мл уксусной кислоты. Фильтрат разбавляют водой (100 мл), образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Получают 0,84 г (53,8%) азометина. После перекристаллизации из смеси толуол – этанол (1 : 4) препарат представляет собой фиолетово-красный кристаллический порошок, т. пл. 177–179 °С. Найдено %: С 79,86; 79,72; Н 4,26; 4,48; N 4,34; 4,27. C₂₁H₁₃O₂N. Вычислено %: С 81,02; Н 4,18; N 4,50. Под действием воды и кислоты вещество превращается в 1-аминоантрахинон. В ИК спектре отсутствуют полосы поглощения в области 3200–3500 см⁻¹, характерные для связи N-H.

Литература

1. Горелик М. В. Химия антрахинонов и их производных. М.: Химия, 1983. 296 с.
2. Колоколов Б. Н., Брагина С. И. // ЖОрХ. 1972. Т. 8. № 7. С. 1575.
3. Houben J. Das Anthracen und die Anthrachinone. Leipzig: Georg Thieme Verlag, 1929.
4. Денисов В. Я., Грищенко Т. Н., Груднева И. Н. Авт. свид. СССР 1118634 (1984), Бюлл. изобр. 1984, № 38.

Информация об авторах:

Денисов Виктор Яковлевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии КемГУ, vdenisov@kemsu.ru.

Viktor J. Denisov – Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Organic Chemistry.

Илясова Мария Александровна – студент 5 курса химического факультета КемГУ, lily@mail.ru.

Mari A. Iljasova – Student of 5 Course of chemical Faculty of Kemerovo State University.

(Научный руководитель – В. Я. Денисов).

Статья поступила в редколлегию 07.05.2015 г.