

УДК 547(075.32)

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АЛКЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ АНТРАКИНОНОВ

В. Я. Денисов, Е. В. Стукалова, Т. В. Чуйкова

## GETTING AND PROPERTIES OF ETHYLENE-MIXED ANTHRAQUINONES

V. Ya. Denisov, E. V. Stukalova, T. V. Chuykova

Статья посвящена изучению этиленовой конденсации галогенантрахинонов. Обсуждаются как синтетические возможности этого метода, так и его модификация, а также свойства алкенилзамещенных антрахинонов, в частности, их окисление в вицинальные дикетоны.

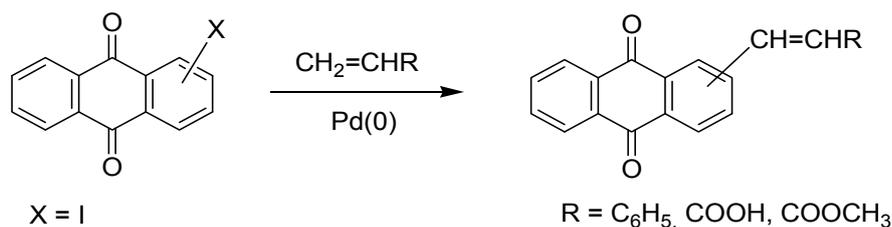
The topic of this article is investigation of ethylene condensation of halogenanthraquinones. It is regarded as synthetic possibilities of this method and also its modification and properties alkenylantraquinones to  $\alpha,\beta$ -dicarbonyl derivatives of anthraquinones.

**Ключевые слова:** этиленовая конденсация, палладиевый катализ, алкены, галогенантрахиноны.

**Key words:** ethylene condensation, palladium catalysis, ethylenes, halogenanthraquinones.

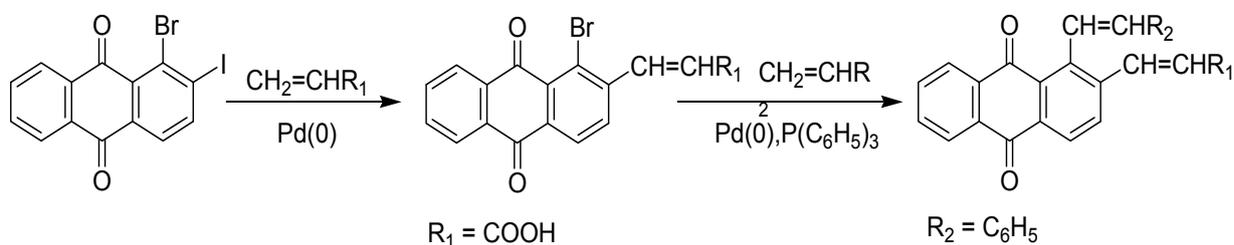
Производные антрахинона, содержащие анелированные с ядром антрахинона карбо- и гетероциклы, привлекают в последние годы внимание химиков, так как многие из них обладают фармакологической активностью. Синтез соединений подобного типа может быть осуществлен на основе алкил- или алкенилзамещенных антрахинонов. Однако известные методы синтеза производных антрахинона с углеродсодержащими заместителями достаточно сложны и многостадийны.

Авторами изучена возможность использования реакции этиленовой конденсации (т. н. реакции Хека), катализируемой комплексами нуль-валентного палладия в ряду иодзамещенных антрахинонов. Для 1- и 2-иодантрахинонов замещение атома йода на алкенильный остаток осуществляется достаточно гладко с разнообразными алкенами. Реакция может быть катализована как ацетатом, так и хлоридом палладия [1], соотношение иодантрахинон: алкен: соль палладия составляет 1 : 2 : 0,002.



Атомы галогенов проявляют различную реакционную способность в условиях реакции Хека [2]: бромзамещенные антрахиноны вступают в реакцию только в присутствии трифенилфосфина, в то время как взаимодействие иодантрахинонов с алкенами

происходит достаточно гладко без трифенилфосфина, что может быть использовано для последовательного введения разнообразных алкенильных групп в кольцо антрахинона.



Использование бромидзамещенных антрахинонов в реакции Хека позволило получить диалкенилзамещенные антрахиноны с различными алкенильными группами. Полученные результаты подтверждают возможность использования «смешанных» дигалогенантрахинонов для селективного замещения атомов галогена на различные алкенильные остатки и расширяют синтетические возможности

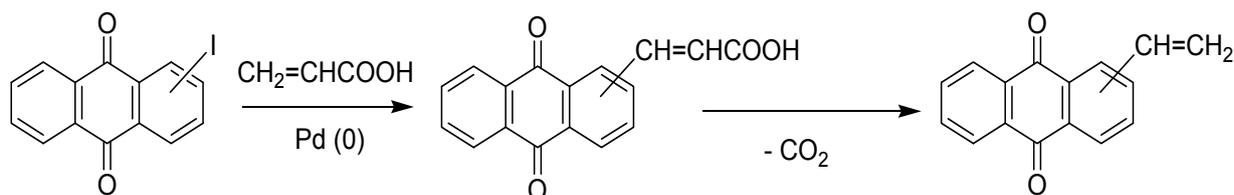
этиленовой конденсации (реакции Хека) в ряду галогенантрахинонов.

Особый интерес представляет получение алкенилзамещенных антрахинонов, с различными функциональными группами в алкенильном фрагменте. В этом случае возможна дальнейшая модификация алкенильного заместителя.

Так антрахинонилакриловые кислоты, полученные при взаимодействии иодантрахинонов с акри-

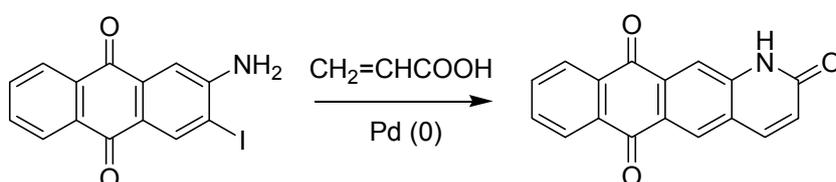
ловой кислотой в условиях реакции Хека, могут декарбоксилироваться, образуя соответствующие винилантрахиноны, выход последних зависит от при-

роды, используемой в реакции соли двухвалентного палладия (хлорид палладия способствует возрастанию выхода винилантрахинонов).



Наличие карбоксильной группы в алкенильном фрагменте представляет особый интерес, т. к. позволяет надеяться на ее дальнейшее внутримолекулярное взаимодействие с имеющимся в *орто*-положении заместителем. Вовлечение в этиленовую конденсацию amino- и гидроксииодантрахинонов

открывает перспективу синтеза на их основе гетероциклических антрахинонов, что было показано при взаимодействии 2-амино-3-йодантрахинона с акриловой кислотой.



Определенным недостатком данного метода синтеза является длительность его проведения (от 12 и более часов) и жесткий температурный режим, в результате чего реакция осложняется процессами деиодирования. Условия этиленовой конденсации удалось оптимизировать, используя катализаторы фазового переноса.

Проведение конденсации в условиях «классической реакции Хека», т. е. в присутствии основания (ацетата натрия), трифенилфосфина в полярном растворителе (ДМФА), но с добавлением тетраалкиламмонийбромида позволило существенно сократить время реакции (до 3,5 часов), снизить ее температурный режим от 120<sup>0</sup> до 70<sup>0</sup> С и избежать процесса деиодирования.

Влияние катализатора фазового переноса, роль которого, по-видимому, выполняет тетраалкиламмониевая соль, может быть объяснена на основе



Оптимизация условий этиленовой конденсации позволила осуществить реакцию с интернальными алкенами, которые были инертны в условиях «классической» реакции Хека.

Изучение реакции Хека в ряду йодантрахинонов открыло путь синтеза ранее труднодоступных алкенилзамещенных антрахинонов и позволило получить достаточно широкий ряд производных антрахинона с разнообразными алкенильными заместителями (-CH=CH-Ph, -CH=CH-COOH, -CH=CH-COOCCH<sub>3</sub>, -CH=C(CH<sub>3</sub>)-COOCCH<sub>3</sub>). Изучение свойств этих производных практически до сих пор не проводилось, хотя реакции по двойной -C=C- связи могут

общепринятой схемы реакции Хека [3], которая включает в себя несколько стадий:

- окислительное присоединение арилгалогенида к бис (трифенилфосфин) палладию;
- образование сигма-алкилпалладиевого комплекса с участием алкена;
- β-гидридное отщепление с образованием продукта алкенилирования;
- регенерация нульвалентного палладия из HPdX с помощью основания.

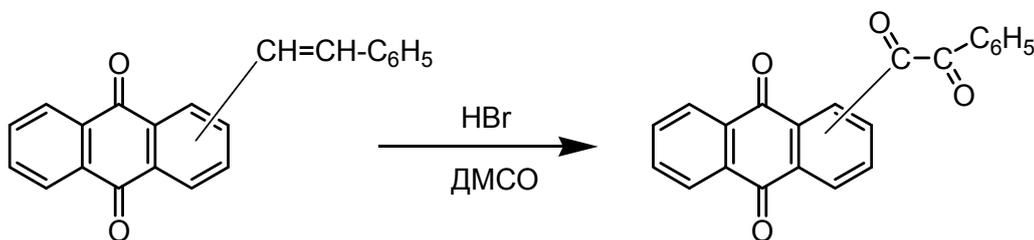
С учетом механизма реакции Хека, согласно которому на конечном этапе реакции образуется гидрид палладия – H-Pd-X, можно предположить, что тетра-*n*-октиламмонийбромид принимает участие в регенерации нульвалентного палладия по схеме [4]:

быть использованы для получения новых производных антрахинона, представляющих практический интерес.

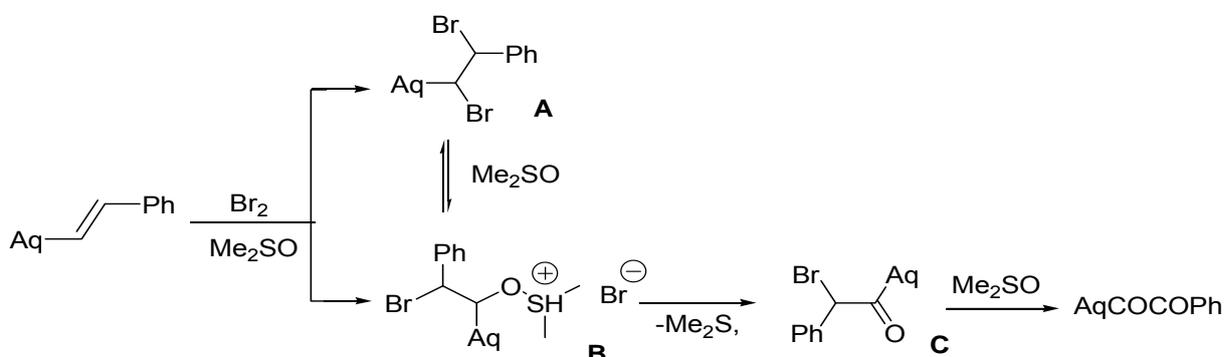
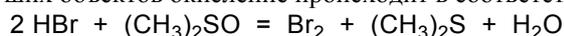
Особый интерес представляет изучение окисления ненасыщенных фрагментов до вицинальных дикарбонильных соединений. Это связано с тем, что такие соединения находят широкое применение в органическом синтезе, медицине и технике. Их используют как биологические ценные препараты, медицинские диагностикумы, люминофоры, мономеры для термостабильных полимеров и др. Синтетические возможности этих соединений в получении различных классов органических субстратов трудно

переоценить, поскольку особый интерес к ним связан с возможностью синтеза на их основе новых гетероциклических фрагментов и их привлекательностью в качестве потенциальных биологически активных соединений.

На примере  $\alpha$ - и  $\beta$ -стирилзамещенных антрахинонов была показана возможность их окисления в вицинальные дикарбонильные соединения в системе HBr/DMCO.



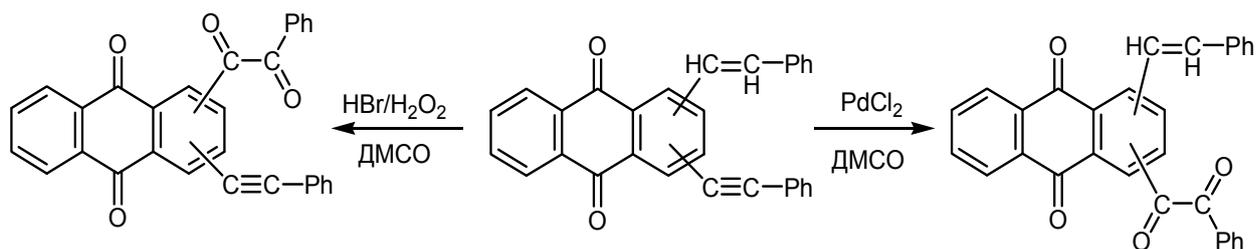
Механизм окислительного действия DMCO предложен авторами работ [5]. Возможно, что и в случае наших объектов окисление происходит в соответствии с предложенной схемой:



Поскольку в антрахиноновой системе есть две карбонильные группы, которые являются акцепторами и тем самым снижают скорость окислительной реакции и выход продукта, эффективность окисления может быть усилена в присутствии перекиси водорода, которая способствует ускорению генерирования брома из бромистоводородной кислоты:



Сопоставление условий окисления алкенилпроизводных антрахинона с таковыми для антрахинонов, имеющих углеродные заместители с тройной связью [ ], позволило выявить селективные методы окисления для двойной и тройной связей в антрахиноновых производных.



Таким образом, при совместном присутствии двойной и тройной связей в системе антрахинона может быть осуществлено их селективное окисление в различных условиях, что открывает новые синтетические возможности для получения замещенных антрахинонов.

#### Литература

1. А. с. № 1240014 СССР. В. Я. Денисов, Т. В. Чуйкова. Оpubл. в Б. И. – 1984. – № 4.
2. Heck, R. Palladium-catalysed vinylic hydrogen substitution reaction with aryl, benzyl, sterylhalides /

R. Heck, J. Nolly // J. Org. Chem. – 1972. – V. 27. – P. 2320 – 2325.

3. Афанасьев, В. В. Перспективы использования палладийкатализируемых реакций в тонком органическом синтезе: создание связи углерод-углерод / В. В. Афанасьев, Н. Б. Беспалова, И. П. Белецкая // Рос. хим. журнал. – 2006. – Т. L. – С. 81 – 92.

4. Jeffery, T. On The Efficiency of Tetraalkylammonium Salts in Heck Type Reactions / T. Jeffery // Tetrahedron Lett. – 1994. – V. 35. – P. 3051 – 3055.

5. Юсубов, М. С. Прямое превращение 1,2-дибром-1,2-диарилэтанов в ароматические diketоны

/ М. С. Юсубов, В. Д. Филимонов // Журнал органической химии. – 1989. – Т. 25. – Вып. 7. – С. 1561 – 1563.

*Рецензент – Н. Г. Малюта, ГОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет».*