

УДК 547.673.5

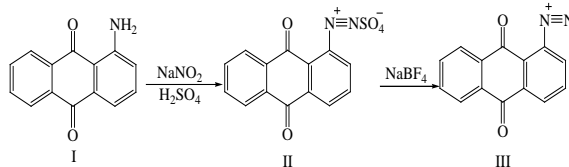
## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ 1-АНТРАХИНОНИЛДИАЗОНИЯ С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ И СТИРОЛОМ

Т. Б. Ткаченко, Е. Ю. Степанова

Химия антрахинона и его производных давно выделилась в самостоятельную и обширную область органической химии, имеющую большое практическое значение.

Производные антрахинона широко используются для получения красителей, люминофоров, аналитических реагентов, катализаторов гидрирования, биологически активных препаратов и других ценных веществ, создаваемых путем тонкого органического синтеза, который по праву занимает важное место в процессе преобразования природных ресурсов в продукты потребления и жизнеобеспечения человека. Актуальность исследований производных антрахинона обеспечивается 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 протекания органических реакций. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по методам синтеза и изучению реакционной способности различных производных антрахинона, о чем свидетельствует значительное число публикаций, появляющихся ежегодно в научной и патентной литературе. Однако некоторые классы производных антрахинона остаются малоизученными, к таким соединениям можно отнести соли антрахинонилдiazония, исследование которых представляет несомненно большой интерес, т.к. соли diaзония могут быть использованы для получения самых разнообразных производных антрахинона.

Несмотря на то, что аминокантрахиноны относятся к труднодiazотируемым аминам, в настоящее время получены различные соли антрахинонилдiazония, такие как хлориды, гидросульфаты, тетрафторбораты, тетрахлоркупраты. Например, тетрафторборат (III) и гидросульфат (II) 1-антрахинонилдiazония могут быть получены diazотированием 1-аминокантрахинона (I) нитритом натрия в серной кислоте при комнатной температуре.

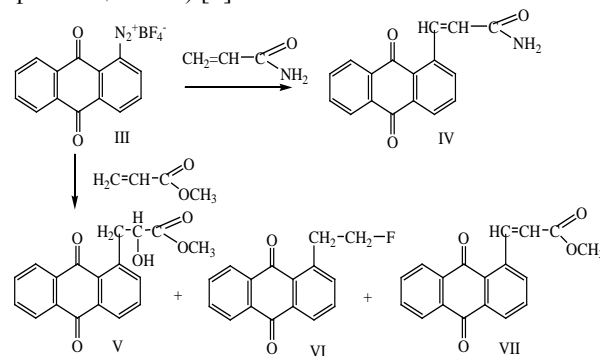


Они достаточно устойчивы, что позволяет хранить их некоторое время, и проявляют высокую реакционную способность при нагревании, вступая в различные взаимодействия с нуклеофильными и радикальными частицами при комнатной температуре или при незначительном нагревании. Такие взаимодействия происходят с выделением или без выделения азота, аналогично реакциям diaзосолей бен-

зольного ядра. Хиноидное ядро придает этим реакциям определенное своеобразие.

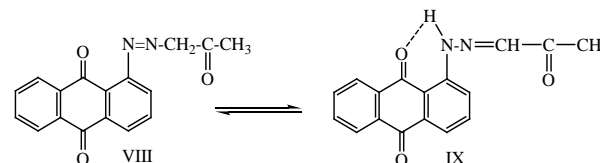
Особенно важными с практической точки зрения являются реакции антрахинонилдiazониевых солей, приводящие к усложнению углеродного скелета антрахинона, такие как реакции Меервейна и Гомберга-Бахмана-Хея. Это обусловлено тем, что 9,10-антрахинон и его производные не вступают в реакции алкилирования и ацилирования по Фриделю-Крафтсу, что обусловлено акцепторным влиянием карбонильных групп.

В литературе описано арилирование остатком антрахинона довольно ограниченного числа непредельных соединений (дихлорэтилен, метакрилонитрил, эфиры акриловой кислоты, 2-метилглютаро-нитрил) [1]. На кафедре органической химии КемГУ было изучено взаимодействие тетрафторбората 1-антрахинонилдiazония с непредельными соединениями, содержащими как активированную (акриламид, метилметакрилат и др.), так и неактивированную кратную связь (стирол, фенилацетилен) [2].

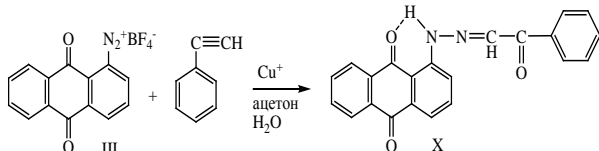


Арилирование проводили в смеси ацетон-вода, в качестве катализатора использовали соли меди (I) и (II), в качестве анионоидного реагента – фторид натрия. Опыты показали, что образование продуктов арилирования и анион-арилирования имеет место лишь при использовании активированных непредельных соединений, таких как акриламид, метилметакрилат.

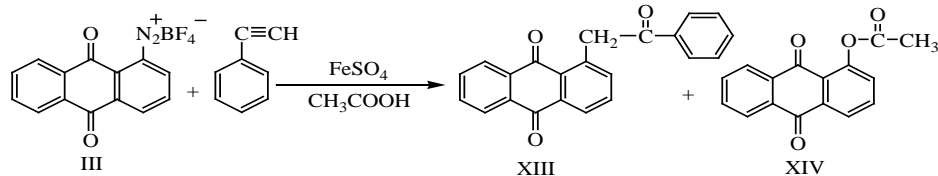
Выходы продуктов с усложненным углеродным скелетом невысоки (28 – 40 %) вследствие протекания побочных реакций. Главным побочным соединением оказался продукт азосочетания соли антрахинонилдiazония с ацетоном (VIII), который существует в таутомерной гидразонной форме (IX).



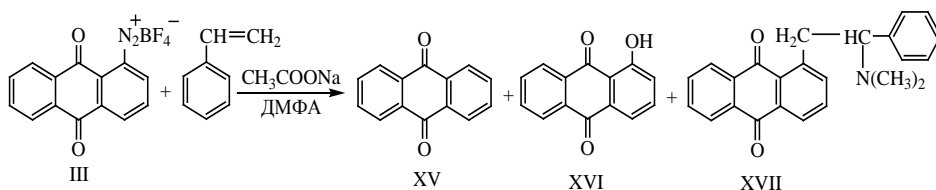
Стирол и фенилацетилен в указанных условиях в реакцию Меервейна не вступают, однако при взаимодействии фенилацетилена с солью диазония (III) в присутствии соли меди (I) происходит процесс без выделения азота с образованием антрахинонилгидразона фенилглиоксаля (X).



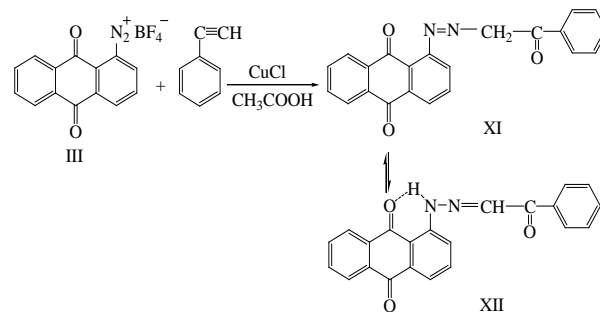
При проведении органического синтеза существенную роль играет выбор подходящего растворителя. Растворители являются активными участниками химического процесса, определяя направление реакции, ее скорость и выход продуктов реакции. В реакции Меервейна выбор растворителя является непросто в случае солей антрахинонилдиазония. Использование ацетона в качестве растворителя приводит к образованию продукта его сочетания с диазосолью, как было показано выше. Такие растворители, как бензол, толуол, ксилол в условиях реакции Меервейна могут вступать в реакцию Гомберга - Бахмана - Хейя, протекающую по радикальному механизму [3]. В таких растворителях, как гексан, гептан, циклогексан, четыреххлористый углерод компоненты реакционной смеси практически не растворяются и продуктов с усложненным углеродным скелетом при разложении соли при нагревании не образуется. В литературе для реакции Меервейна в ряду антрахинонилдиазониевых солей в качестве подходящего растворителя рекомендуется использовать ледяную уксусную кислоту и диметилметилфосфат [1]. Кроме того, по литературным сведениям [4], помимо солей меди в качестве катализаторов данной реакции можно использовать соли железа (II).



Достаточно привлекательным является использование в реакции Меервейна таких растворителей, как ДМСО и ДМФА, т. к. они способствуют протеканию процессов в гомогенной фазе, что должно привести к увеличению скорости реакции. Однако в литературе имеются сведения о возможности уча-



При взаимодействии тетрафторбората 1-антрахинонилдиазония (III) с фенилацетиленом в уксусной кислоте в присутствии CuCl при t = 50-55°C в качестве основного нами получен продукт сочетания (XI), способный таутомеризоваться в соединение (XII).



При взаимодействии соли (III) с фенилацетиленом в тех же условиях в отсутствие катализатора, реакция идет аналогично, но медленно и сопровождается сильным осмолением.

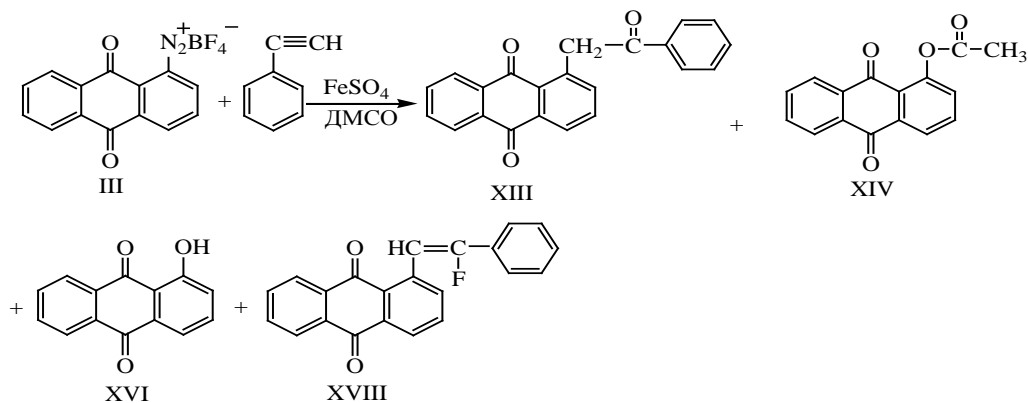
При проведении данного взаимодействия в аналогичных условиях в присутствии FeSO<sub>4</sub> в качестве катализатора, было выделено соединение (XIII), выход которого оказался невысоким (около 20 %). При дальнейшем исследовании этой реакции было обнаружено, что при взаимодействии соли диазония с непредельными соединениями имеет значение порядок смешивания реагентов. Оптимальным является добавление соли диазония и фенилацетилена небольшими порциями к растворителю, содержащему катализатор, т. к. это приводит к уменьшению осмоления, более чистому протеканию реакции и увеличению выхода продукта с усложненным углеродным скелетом (XIII) до 56 %, побочным продуктом, образующимся в указанной реакции с выходом 16 %, является соединение (XIV):

стия ДМФА в реакции в качестве анионоидного реагента [5, 6]. Что и происходит при взаимодействии соли (III) со стиролом. Из сложной смеси продуктов удалось выделить соединения (XV), (XVI), (XVII). Образование соединения (XVII) явно происходит с участием растворителя.

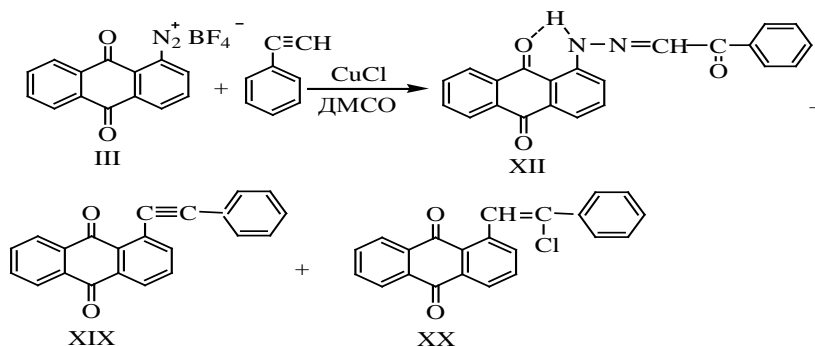
Проведение указанных выше взаимодействий в ДМСО приводит к образованию достаточно сложных смесей и в случае использования в качестве катализатора солей меди, и в случае солей железа. Кроме того, при использовании соли железа наблюдается небольшое осмоление, что затрудняет разделение смесей продуктов. Т. о. увеличение растворимости компонентов реакционной смеси приводит к

увеличению скорости не только реакции с усложнением углеродного скелета, но и побочных процессов замены диазогруппы на водород, гидроксигруппу и др.

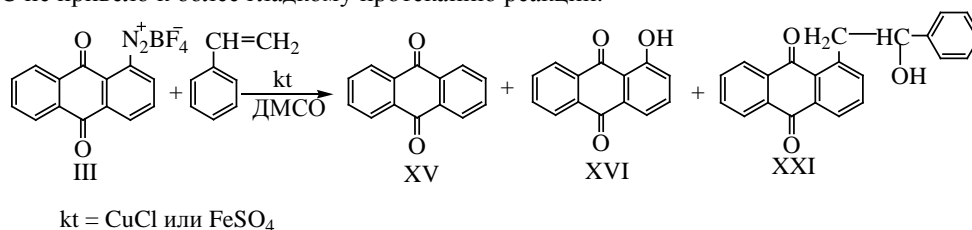
При использовании соли железа (II) удалось выделить из смеси продуктов соединения (XIII), (XIV), (XVI) и (XVIII):



В случае использования соли меди (I) помимо таутомерного продукта (XII) образуются соединения (XIX) и (XX):



При взаимодействии соли (III) со стирилом в ДМСО в присутствии CuCl и FeSO<sub>4</sub> в качестве катализаторов происходило образование сложных смесей продуктов. Варьирование температуры нагревания от 0°С до 60°С не привело к более гладкому протеканию реакции:



Одним из условий протекания реакции Меервейна является присутствие редокс-инициирующей системы с невысоким окислительно-восстановительным потенциалом. Традиционно применяемая система  $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$  обладает низким окислительно-восстановительным потенциалом (0,16 В). Из других металлов переменной валентности, кроме меди, сравнительно низким потенциалом перехода  $\text{M}^n \leftrightarrow \text{M}^{n+1}$  обладает железо (0,77 В). Анализируя строение продуктов взаимодействия соли диазония (III) с фенилацетиленом в условиях реакции Меервейна, можно предположить, что каталитическое действие

хлорида меди и сульфата железа может отличаться, чего не наблюдается в случае стирила. Это может быть связано с тем, что ион металла может выступать не только как донор электронов, но и может образовывать комплексное соединение с фенилацетиленом. В соответствии с литературными данными [7] эти комплексы могут быть двух видов:

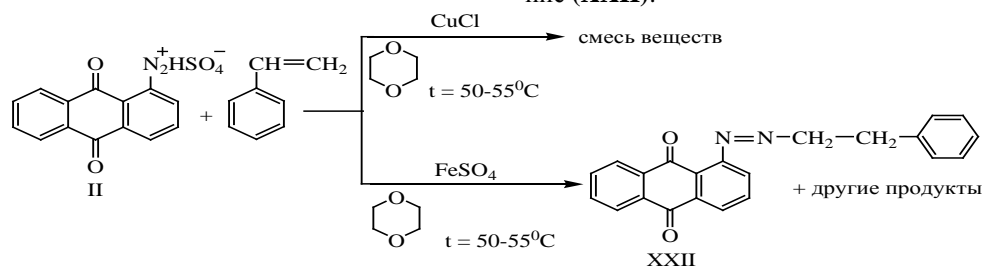
1)  $\pi$ -комплексы производных ацетилена, в которых тройная связь существенно не меняется; комплексы данного типа образуются при взаимодействии ацетиленовых соединений с солями и комплексами  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Ag}^{1+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Pt}^{2+}$ ;

II) комплексы, в которых по физическим данным тройная связь практически исчезает; образуются только с переходными металлами IV-VIII групп в низших степенях окисления.

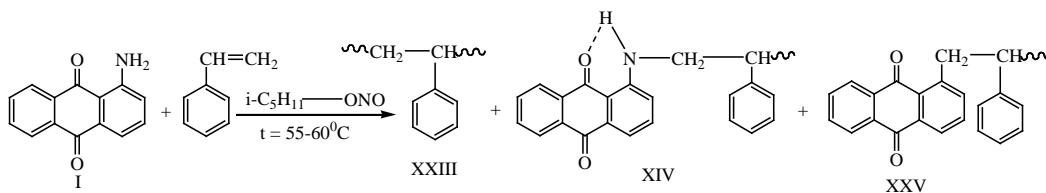
Специфика активации ацетиленовых производных солями металлов в химических взаимодействиях во многом определяется соотношением двух типов связей – донорно-акцепторной и дативной, образующимися за счет свободных орбиталей металла и его d-электронов.

Образование донорно-акцепторной связи приводит к появлению на C-атомах тройной связи положительного эффективного заряда, к ослаблению тройной связи углерод-углерод и концевой связи углерод-водород. Эта связь энергетически выгодна и часто способствует образованию прочного комплекса. Взаимодействие d-электронов металла с разрыхляющей орбиталью тройной связи не вносит существенного вклада в общую энергетику связи металл – лиганд, незначительно повышая стабильность  $\pi$ -комплекса. Однако вовлечение в связывание разрыхляющей орбитали приводит к разрыхлению всей молекулы ацетилена, причем дестабилизирующий эффект дативной связи значительно больше такого же эффекта при образовании донорно – акцепторной связи.

Разделение металлов на две группы катализаторов обусловлено в значительной степени требованием определенного соотношения донорно-акцепторного и дативного эффектов, необходимого для каждой реакции.

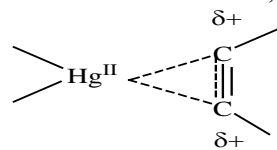


Реакции солей антрахинонилдiazония с непредельными соединениями, как правило, сопровождаются образованием сложных смесей продуктов. Это связано с тем, что diaзосоединения могут реагировать сразу по нескольким направлениям, возможно участие в этих реакциях и растворителей. Для уменьшения скорости побочных процессов привлекательным является использование жидкого непредельного соединения, которое бы одновременно выполняло роль и реагента, и растворителя. В



Таким образом, в данной реакции происходит полимеризация стирола с участием исходного амина и остатка антрахинона, образующегося при разложении diaзосоли.

В случае ионных реакций определяющим является донорно-акцепторный эффект и наблюдается образование  $\pi$ -комплексов типа I, например:



Для малополярных реакций (циклизация, полимеризация, диеновый синтез, карбонилирование) большее значение имеет дативное разрыхление, а не создание  $\delta+$  на атоме углерода. Эти требования выполняются в комплексах переходных металлов типа II.

Интересным является использование для проведения взаимодействия diaзосоли (III) с непредельным соединением такого растворителя, как 1,4-диоксан. Литературные сведения относительно этого растворителя противоречивы. Так, было показано, что в диоксане реакция diaзотирования 1-амино-2-гексинил-9,10-антрахинона нитритом натрия в присутствии HCl идет успешно [8]. Однако, по мнению некоторых авторов, диоксан является неподходящим растворителем для проведения diaзотирования [9, 10].

При осуществлении взаимодействия гидросульфата 1-антрахинонилдiazония (II) со стиролом в присутствии CuCl в 1,4-диоксане при  $t = 50-55^\circ\text{C}$  была получена смесь веществ, разделить которые не удалось. В тех же условиях при замене CuCl на FeSO4 из смеси продуктов было выделено соединение (XXII):

качестве такого соединения может быть использован стирол. Исследования для стирола проводились в условиях апротонного diaзотирования, который является удобным способом проведения реакции, т. к. не требует предварительного синтеза diaзосоли, она образуется непосредственно в реакции (in situ).

При взаимодействии 1-аминоантрахинона (I) с изопентилнитритом в стироле при  $t = 55-60^\circ\text{C}$  были выделены продукты (XXIII), (XXIV) и (XXV):

Некоторые исследователи считают удобным проведение разложения diaзосолей в присутствии различных реагентов твердой фазе [11]. В этом случае взаимодействие соли diaзония и реагента

происходит в твердой фазе при растирании. Однако наши исследования показали, что данный способ неприемлем для солей антрахинонилдiazония, т.к. даже при длительном растирании реакционной смеси продуктов реакции обнаружено не было.

#### Литература

1. Claus, D. Weis Meerwein arylation reactions of olefins with anthraquinone diazonium hydrogen sulfates: formation of new carbon bonds at the carbon atoms C-1 and at C-1,5 of the anthraquinone system. *Dyes and pigments*. Elsevier applied publishers Ltd. / D. Claus. – England, 1988. – 20 p.
2. Денисов, В. Я. Исследование реакций солей антрахинонилдiazония / В. Я. Денисов, Т. Б. Ткаченко // *Химия и химическая технология*. – Вып. 9. – 2005. – С. 99. – Т. 48.
3. Денисов, В. Я. Синтез арилантрахинонов-промежуточных продуктов для цветообразующих компонент / В. Я. Денисов, Т. Б. Ткаченко, С. Ю. Мусин // *Журнал научной и прикладной фотографии*. – 2002. – Т. 47. – № 5. – С. 28 – 32.
4. Обушак, Н. Д. Стереохимия реакции Меервейна. Хлорарилрование фенилацетилена / Н. Д. Обушак, М. Б. Ляхович, Н. И. Ганушак // *ЖОХ*. Вып. 4. – 1993. – Т. 29. – С. 731 – 732.
5. Горелик, М. Химия антрахинона и его производных / М. Горелик. – М.: Химия, 1983. – 296 с.
6. Булгакова, Н. А. Синтез, структура и свойства некоторых производных 9,10-антрахинона, содержащих связь азот-азот / Н. А. Булгакова: дис... канд. хим. наук: 02.00.03. – Красноярск, 2002. – 52 с.
7. Темкин, О. Н. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов / О. Н. Темкин, Р. М. Филд. – М.: Наука, 1968. – С. 95 – 116.
8. Иванчикова, И. Д. Циклизация в ряду ацетиленовых производных 9,10-антрахинона / И. Д. Иванчикова: автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.03. – Новосибирск, 1996. – С. 13 – 15.
9. Москва, В. В. Растворители в органической химии / В. В. Москва // *Соросовский образовательный журнал*. – 1999. – № 4. – 50 с.
10. Райхардт, К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхардт. – М.: Наука, 1991. – С. 361 – 362.
11. Горлушко, Д. А. Современные методы синтеза органических иодидов в отсутствие органических растворителей / Д. А. Горлушко: дис... канд. хим. наук: 02.00.03. – Томск, 2006. – С. 37 – 54.