

УДК 547.673.5

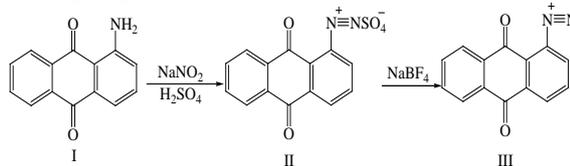
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ 1-АНТРАХИНОНИЛДИАЗОНИЯ С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ И СТИРОЛОМ

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 diaзотированием 1-аминокантрахинона (I) нитритом натрия в серной кислоте при комнатной температуре.

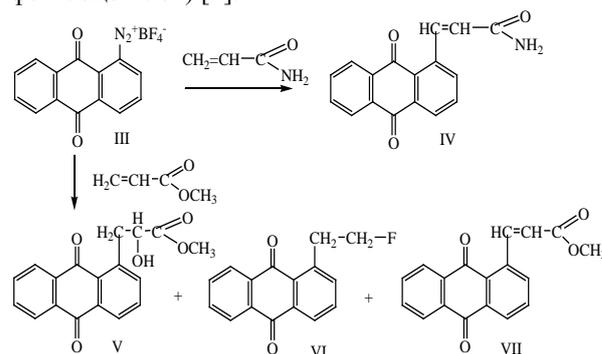


Они достаточно устойчивы, что позволяет хранить их некоторое время, и проявляют высокую реакционную способность при нагревании, вступая в различные взаимодействия с нуклеофильными и радикальными частицами при комнатной температуре или при незначительном нагревании. Такие взаимодействия происходят с выделением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

зольного ядра. Хиноидное ядро придает этим реакциям определенное своеобразие.

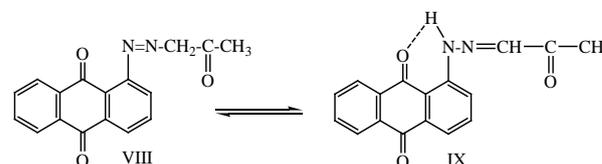
Особенно важными с практической точки зрения являются реакции антрахинонилдiazониевых солей, приводящие к усложнению углеродного скелета антрахинона, такие как реакции Меервейна и Гомберга-Бахмана-Хея. Это обусловлено тем, что 9,10-антрахинон и его производные не вступают в реакции алкилирования и ацилирования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

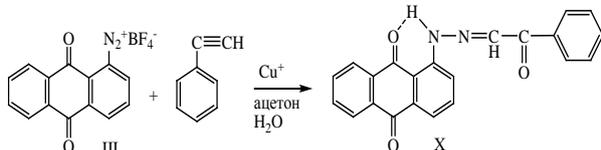


Арилирование проводили в смеси ацетон-вода, в качестве катализатора использовали соли меди (I) и (II), в качестве анионоидного реагента – фторид натрия. Опыты показали, что образование продуктов арилирования и анион-арилирования имеет место лишь при использовании активированных непредельных соединений,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

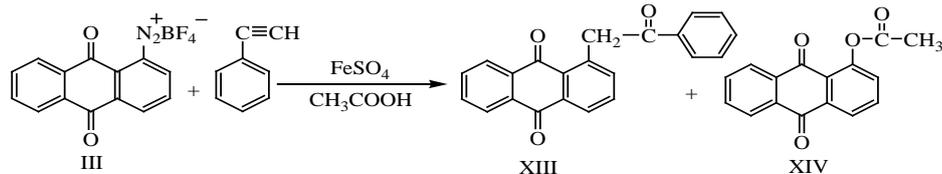
Выходы продуктов с усложненным углеродным скелетом невысоки (28 – 40 %) вследствие протекания побочных реакций. Главным побочным соединением оказался продукт азосочетания соли антрахинонилдiazония с ацетоном (VIII), который существует в таутомерной гидразонной форме (IX).



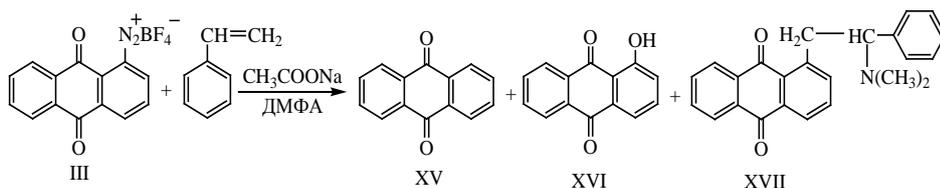
Стирол и фенилацетилен в указанных условиях в реакцию Меервейна не вступают, однако при взаимодействии фенилацетилена с солью диазония (III) в присутствии соли меди (I) происходит процесс без выделения азота с образованием антрахинонилгидразона фенилглиоксаля (X).



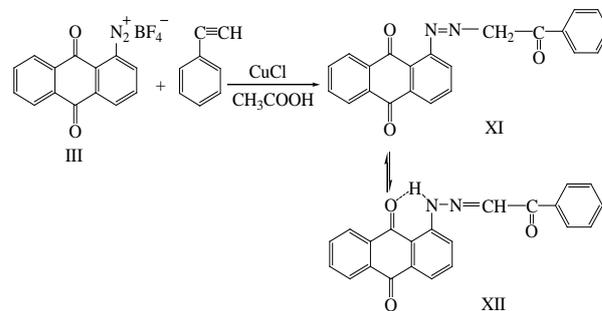
При проведении органического синтеза существенную роль играет выбор подходящего растворителя. Растворители являются активными участниками химического процесса, определяя направление реакции, ее скорость и выход продуктов реакции. В реакции Меервейна выбор растворителя является непросто в случае солей 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.

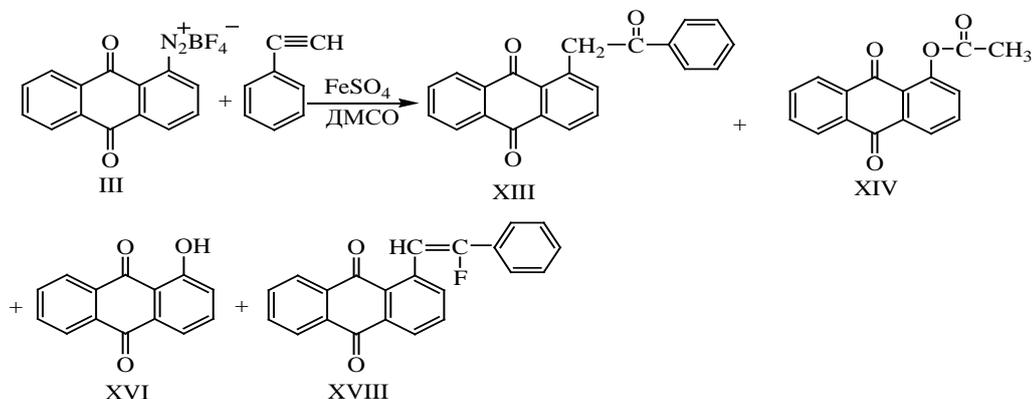
При проведении данного взаимодействия в аналогичных условиях в присутствии FeSO₄ в качестве катализатора, было выделено соединение (XIII), выход которого оказался невысоким (около 20 %). При дальнейшем исследовании этой реакции было обнаружено, что при взаимодействии соли диазония с непредельными соединениями 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.

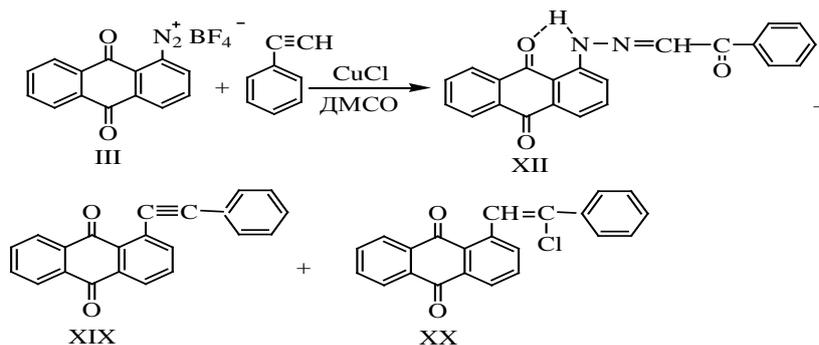
Проведение указанных выше взаимодействий в ДМСО приводит к образованию достаточно сложных смесей и в случае использования в качестве катализатора солей меди, и в случае солей железа. Кроме того, при использовании соли железа наблюдается небольшое осмоление, что затрудняет разделение смесей продуктов.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

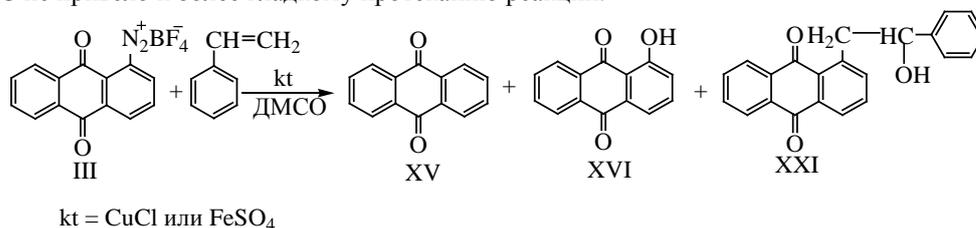
При использовании соли железа (II) удалось выделить из смеси продуктов соединения (XIII), (XIV), (XVI) и (XVIII):



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 FeSO₄ 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:

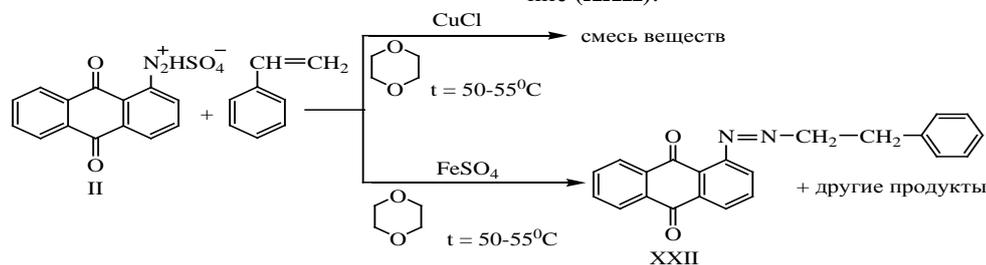
1) π -комплексы производных ацетилена, в которых тройная связь существенно не меняется; комплексы данного типа образуются при взаимодействии ацетиленовых соединений с солями и комплексами Cu^{1+} , Ag^{1+} , Hg^{2+} и Pt^{2+} ;

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

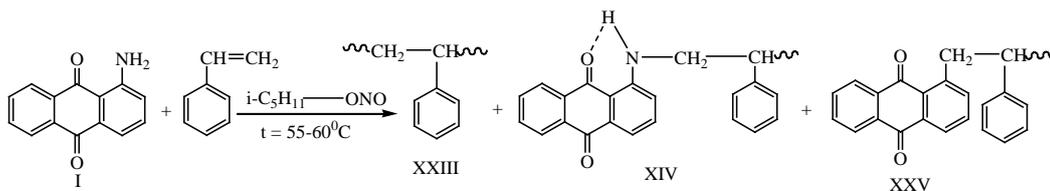
Специфика активации ацетиленовых производных солями металлов в химических взаимодействиях во многом определяется соотношением двух типов связей – донорно-акцепторной и дативной, образующимися за счет свободных орбиталей металла и его d-электронов.

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 π -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.

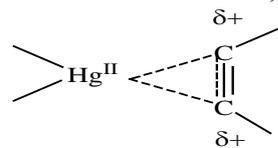


Реакции солей антрахинонилдiazония с непредельными соединениями, как правило, сопровождаются образованием сложных смесей продуктов. Это связано с тем, что diaзосоединения могут реагировать сразу по нескольким направлениям, возможно участие в этих реакциях и растворителей. Для уменьшения скорости побочных 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 π -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.