

НУКЛЕОФІЛЬНЕ ЗАМІЩЕННЯ БРОМ АНТРАХІНОНОВИХ ПОХІДНИХ

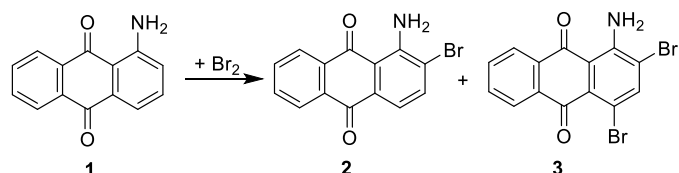
Шупенюк В.І., Тарас Т.М., Сабадах О.П., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П.

Прикарпатський національний університет ім. В.Стефаника,

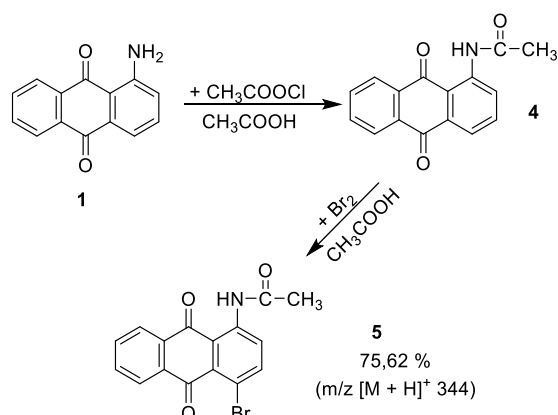
м. Івано-Франківськ

vasyl.shupeniuk@pnu.edu.ua

З метою введення біогенного аміну в 4-положення до аміногрупи антрахінону, було використано доступний 1-аміноантрахінон, який після бромовання, може використовуватись для введення різних функціональних груп.

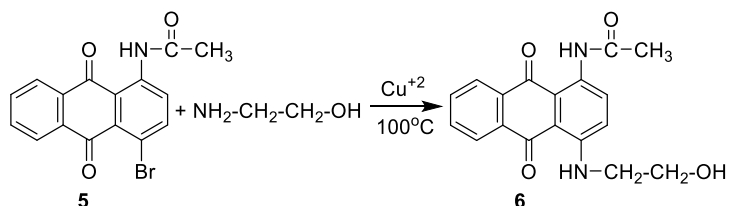


У всіх випадках бромовання проходило в *орто*-(2), або в *орто*- і *пара*-положення (3) до аміногрупи антрахінону, що є недоцільним в нашому випадку. Ефективним рішенням виявилось ацилювання аміногрупи. Його проводили в оцтовій кислоті ацетилхлоридом з кількісним виходом цільового продукту **4** (m/z $[\text{M} + \text{H}]^+$ 288.2).



Бромовання 1-N-ацетиламіноантрахінону (4) проводили в оцтовій кислоті [1-2]. Для більш раціонального використання броду ми використовували окислювальне бромовання, додаванням до реакційної маси після введення всієї розрахункової кількості броду натрій гіпохлориту з активним хлором не менше 80 г/л, який отримували безпосередньо перед реакцією *in vitro*.

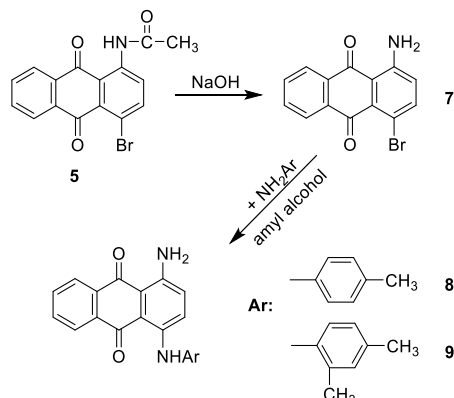
Вихід цільового продукту **5** був невисокий, проте на хромато-мас-спектрі не було знайдено побічних продуктів бромовання 2-, та 2,4-дибромантрахінонів, а тільки вихідний 1-N-ацетиламіноантрахінон (4).



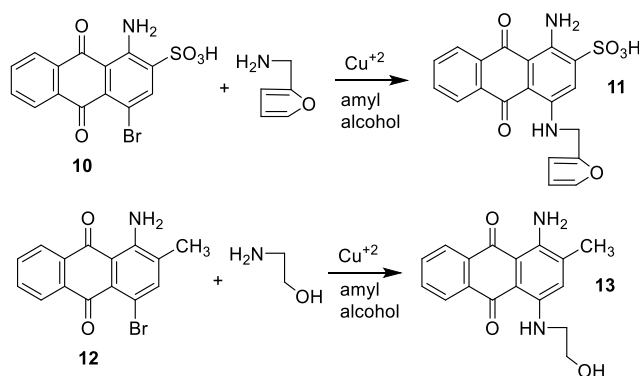
Нуклеофільне заміщення броду в 1-N-ацетиламіно-4-бромантрахіноні (5) проводили у присутності каталізатора – солі купруму (II). Реакційну масу витримували при перемішуванні декілька годин, підтримуючи слабо-лужне середовище. Вихід

потрібного N-ацетиламіно-4-[(2-гідроксиетил)аміно]антрахінон **6** склав 30,4% (m/z $[M + Na]^+$ 346).

Аміно групу відновили і провели заміщення бромом ароматичними амінами в органічному розчиннику – аміловому спирті, який відганяли з реакційної суміші перегонкою з водяною парою.



Вихід цільових продуктів **8-9** склав 70-80%, структуру підтверджено даними 1H та ^{13}C ЯМР-спектрами. Метильний фрагмент присутній в ^{13}C ЯМР спектрі хімсзув при 39.57-39.59 м.ч.



За методикою [3], було проведено нуклеофільне заміщення бромом в бромаміновій кислоті **10** та її 2-метильному похідному **12**. У випадку фурфуриламину за високих температур відбувалась його полімеризація, а за кімнатної температури реакція проходила дуже довго із невисоким виходом 60-65%. В 1H ЯМР спектрі сполуки **11** наявний мультиплет протонів фурфуриламину хімсзув при 7.81 м.ч. і 3H-протону антрахінону при 7.55 м.ч. У ^{13}C ЯМР спектрі присутні фрагменти метиленової групи з хімсзувом при 39.08, також сигнали карбонів двох карбонільних груп при 181.43 і 186.69 м.ч. У сполуки **13** в 1H ЯМР спектрі наяві хімсзуви етильної групи при 3.5 і 3.67 м.ч.

Література:

1. Ghaieni, H., Sharifi, M., Fattollahy, M. (2006). A new method for the preparation of 1-amino-2,4-dibromoanthra-9,10-quinone. *Dyes and Pigments*, 71, 73 – 76. doi:10.1016/j.dyepig.2005.06.005
2. Patil, V.V., Gayakwad, E.M., Patel, K.P., Shankarling G.S. (2017). Efficient, facile metal free protocols for the bromination of commercially important deactivated aminoanthracene-9,10-diones. *Tetrahedron Letters*, 58, 2608–2613. doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.05.078
3. Шупенюк В.І., Тарас Т.М., Болібрux Л.Д. Нуклеофільне заміщення бромом в бромаміновій кислоті // Вісник національного ун-ту «Львівська політехніка». – 2016. - № 841. – С. 264 – 270.