

Выводы

При циклизации N-аллилтиомочевин под действием брома образуются 2-амино-5-бромдигидропиримидины, а при циклизации N-аллиллизотиомочевин или N-2,3-дибромпропиллизотиомочевин получают 2-алкилтио-5-бромтетрагидропиримидины.

Список литературы

- [1] Богельфер Л. Я., Зонтова В. Н., Грапов А. Ф., Дымова С. Ф., Мельников Н. Н. // ЖОХ. 1978. Т. 48. Вып. 8. С. 1729.
- [2] Негребецкий В. В., Богельфер Л. Я., Грапов А. Ф., Зонтова В. Н., Мельников Н. Н. // ЖОХ. 1979. Т. 49. Вып. 1. С. 74—78.
- [3] Негребецкий В. В., Грапов А. Ф., Зонтова В. Н., Иванченко В. И., Мельников Н. Н. // ЖОХ. 1983. Т. 53. Вып. 2. С. 312—323.
- [4] Comprehensive Heterocyclic Chemistry / Ed. A. Katritzky, H. Rees. Oxford: Pergamon Press, 1984. Vol. 3. Part 2B.

Всесоюзный научно-исследовательский институт химических средств защиты растений
Москва

Поступило в Редакцию
20 июля 1988 г.

УДК 547.558.1'547.241+547.673

© Журнал общей химии. 1990. Т. 60. Вып. 4

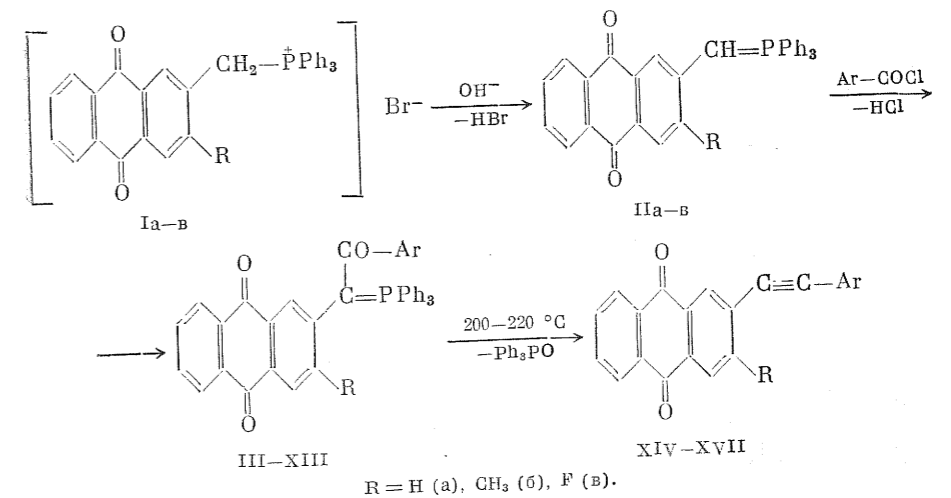
АЦИЛИРОВАНИЕ АНТРАХИНОНИЛМЕТИЛЕНФОСФОРАНОВ В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ. СИНТЕЗ АРИЛЭТИНИЛАНТРАХИНОНОВ

В. Н. Листван, А. П. Стасюк, М. Ю. Корнилов, И. В. Комаров

Ранее нами описаны фосфониевые соли (Ia—в) — производные 9,10-антрахинона. Образующиеся из них под действием оснований антрахинонилметилентрифенилфосфораны (IIa—в) — глубокоокрашенные в изумрудно-зеленый цвет вещества, нестабильные в обычных условиях. Они легко вступают в реакцию Виттига с ароматическими альдегидами и дают при этом этиленовые производные антрахинона [1]. Известно, что различные замещенные антрахиноны находят практическое применение в качестве красителей, в том числе для жидкокристаллических композиций [2, 3], сцинтилляторов и других материалов [4].

В настоящей работе мы описали ацилирование хлорангидридами ароматических кислот антрахинонилметилентрифенилфосфоранов (IIa—в) для синтеза стабильных илидов (III—XIII), которые могут представлять как самостоятельный интерес, так и использоваться для получения антрахинонов, содержащих тройную связь в боковой цепи. Такие производные антрахинона не относятся к легкодоступным веществам. Небольшое число соединений такого типа было получено методом конденсации галогензамещенных антрахинонов с фенилацетиленом или его медным производным [5].

Нами было установлено [6], что ацилирование «умеренных илидов» — арилидентрифенилфосфоранов $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{Ar}$, где Ar — Ph или замещенные фенильные радикалы, а также остатки нафталина, хинолина, фенантрена, можно осуществлять в двухфазной системе CH_2Cl_2 —50%-ный NaOH. Эту систему мы использовали и для ацилирования фосфоранов (IIa—в), что позволяет проводить реакцию без их выделения.



Алифатические хлорангидриды, содержащие в α-положении H-атомы, в этих условиях не дают такого типа продуктов.

Полученные ацилированные илиды (III—XIII) (см. таблицу) — стабильные кристаллические окрашенные вещества, их можно хранить в обычных условиях в отличие от фосфоранов (IIa—в). Ацильные группы, присоединенные к илидному углероду, смещают с него электронную плотность, что приводит к понижению реакционной способности соединения. Такие илиды не вступают в реакцию Виттига с альдегидами.

Известна реакция термоллиза алкилиденфосфоранов, содержащих при илидном углероде карбонильные группы, приводящая к получению алкинов [7, 8]. Илиды (III—XIII) также подвергаются термоллизу при температурах 200—220 °C, давая этинилантрахиноны (XIV—XVII).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали в таблетках с KBr на приборе Specord IR-71, электронные спектры — на спектрофотометре Specord UV-Vis в пропаноле. Спектры ПМР снимали на приборе Bruker-100SV (100 МГц) в CDCl_3 , сдвиги приведены относительно ТМС.

1 - (3 - R - 2 - Антрахинонил) - 1 - а р о и л м е т и л е н т р и ф е н и л ф о с ф о р а н ы (III—XIII). Растворили 3 ммоль фосфониевой соли (Ia—в) в 30 мл CH_2Cl_2 , приливали 5 мл 50%-ного раствора NaOH и при перемешивании прибавляли по каплям в течение 30—40 мин раствор 3,2—3,3 ммоль хлорангидрида ароматической кислоты в 10 мл CH_2Cl_2 . После прибавления всего хлорангидрида перемешивали еще 10 мин, разбавляли водой, перемешивали и органический слой отделяли. Растворитель удаляли, а остаток после высушивания кристаллизовали из подходящего растворителя, получали вещества красного цвета с разными оттенками (от оранжевого до темно-вишневого или коричневого). При применении этанола в качестве растворителя для перекристаллизации веществ дополнительное количество продукта получали, добавляя к фильтрату небольшое количество воды. Такую же роль играл гексан или петролату небольшое количество в качестве основного растворителя бензола либо толуола. Выходы, аналитические, спектральные данные и растворитель для кристаллизации соединений (III—XIII) указаны в таблице.

2 - (А р и л э т и н и л) а н т р а х и н о н ы (XIV—XVII). Нагревали 1—3 ммоль соответствующего фосфорана до температуры 200—220 °C и выдерживали при этой температуре в течение 20—30 мин. В случае отсутствия в реакционной смеси побочного процесса осмоления веществ окончание реакции можно определить по полному исчезновению темно-красной окраски исходного фосфорана и посветлению плава. Охлажденный плава

Константы, выходы, спектральные и аналитические данные 1-(3-R-2-антрахинонил)-1-аронилметилентрифенилфосфоранов (III—XIII)

№ соединения	R	Ar	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель)	ИК спектр, см ⁻¹		Электронный спектр, λ _{макс} , нм	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д.	Найдено, %	Формула	Вычислено, %
					ν(C=O) в CO—C=P	ν(C=O) в хинона					
III	F	2-C ₆ H ₅ O ₂	88	220—224 (бензол—гексан)	1505	1680	445	6.22 м, 6.43 д, 7.41 с (3H, протоны фурфила), 7.20—8.30 (21H, ароматические протоны)	P 5.01, 5.05	C ₃₈ H ₂₁ FO ₄ P	P 5.21
IV	H	2-C ₆ H ₅ O	72	241 (бензол—гексан)	1505	1665	465	6.25 м, 7.45 с (3H, протоны фурфила), 7.30—8.40 (22H, ароматические протоны)	P 4.98, 5.05	C ₃₈ H ₂₅ O ₄ P	P 5.37
V	H	4-ClC ₆ H ₄	77	206—207 (этанол)	1515	1670	475	7.00—8.30 м (ароматические протоны)	P 4.69, 4.67	C ₄₀ H ₂₆ ClO ₃ P	P 4.99
VI	F	Ph	50	208.5—209 (толуол—гексан)	1510	1670	455	7.00—8.30 м (ароматические протоны)	Cl 5.77, 5.81	C ₄₀ H ₂₆ FO ₃ P	Cl 5.71
VII	H	Ph	70	205 (бензол—гексан)	1510	1677	470	7.13—8.19 м (ароматические протоны)	P 5.56, 5.07	C ₄₀ H ₂₇ O ₃ P	P 5.28
VIII	CH ₃	4-ClC ₆ H ₄	71	147.5—148 (толуол—гексан)	1505	1670	450	2.25 с (3H, CH ₃), 7.00—8.35 м (25H, ароматические протоны)	P 5.47 5.25	C ₄₁ H ₂₈ ClO ₃ P	P 4.87
IX	F	4-CH ₃ C ₆ H ₄	85	190 (этанол)	1515	1675	480	2.21 с (3H, CH ₃), 6.90—8.20 м (25H, ароматические протоны)	Cl 5.56, 5.80	C ₄₁ H ₂₈ FO ₃ P	Cl 5.58
X	CH ₃	3-O ₂ NC ₆ H ₄	74	196—197 (толуол—гексан)	1510	1670	440	2.21 с (3H, CH ₃), 7.25—8.30 м (25H, ароматические протоны)	P 4.93, 4.88	C ₄₁ H ₂₈ NO ₃ P	P 4.80
XI	CH ₃	4-O ₂ NC ₆ H ₄	60	232 (бензол—гексан)	1510	1670	370	2.26 с (3H, CH ₃), 7.25—8.30 м (25H, ароматические протоны)	P 4.61, 4.67	C ₄₁ H ₂₈ NO ₃ P	P 4.80
XII	H	4-CH ₃ C ₆ H ₄	75	199—199.5 (этанол)	1510	1670	475	2.22 с (3H, CH ₃), 6.90—8.20 м (26H, ароматические протоны)	N 2.14, 2.13	C ₄₁ H ₂₉ O ₃ P	N 2.17
XIII	CH ₃	Ph	74	174—175 (бензол—гексан)	1505	1670	480	2.25 м (3H, CH ₃), 7.00—8.40 м (26H, ароматические протоны)	P 4.84, 4.54	C ₄₁ H ₂₉ O ₃ P	P 5.16

промывали этанолом, сушили на воздухе и кристаллизовали из толуола. Из толуольного фильтрата дополнительные количества продуктов получали прибавлением гексана либо петролейного эфира. Полученные вещества имели светло-желтый или зеленовато-желтый цвет.

2-Фенилэтиллантрахинон (XIV) (R=H, Ar=Ph) получали по описанной выше методике из фосфорана (VII) [1]. Выход 80 %, т. пл. 216 °С (литературные данные [5]: т. пл. 214—215.5 °С). ИК спектр (CH₂Cl₂, см⁻¹): 2210 (C≡C), 1665 (C=O). УФ спектр: λ_{макс} 370 нм. Спектр ПМР, δ, м. д.: 7.30—8.50 м (ароматические протоны). Найдено, %: C 85.71, 85.37; H 3.68, 3.65. C₂₂H₁₂O₂. Вычислено, %: C 85.70; H 3.92.

2-(4-Хлорфенилэтил)антрахинон (XV) (R=H, Ar=4-ClC₆H₄) получали аналогично из фосфорана (V), выход 95 %, т. пл. 200 °С. ИК спектр (KBr, см⁻¹): 2200 (C≡C), 1665 (C=O). УФ спектр: λ_{макс} 365 нм. Спектр ПМР, δ, м. д.: 7.20—8.50 м (ароматические протоны). Найдено, %: Cl 10.04, 9.91. C₂₂H₁₁ClO₂. Вычислено, %: Cl 10.34.

2-(4-Метилфенилэтил)антрахинон (XVI) (R=H, Ar=4-CH₃C₆H₄) получали из фосфорана (XII), выход 90 %, т. пл. 172 °С. ИК спектр (KBr, см⁻¹): 2210 (C≡C), 1665 (C=O). УФ спектр: λ_{макс} 380 нм. Спектр ПМР, δ, м. д.: 2.39 с (3H, CH₃), 7.19—8.50 м (11H, ароматические протоны). Найдено, %: C 85.50, 85.32; H 4.41, 4.52. C₂₃H₁₄O₂. Вычислено, %: C 85.70; H 3.58.

2-Метил-3-(3-нитрофенилэтил)антрахинон (XVII) (R=CH₃, Ar=3-NO₂C₆H₄) получали из фосфорана (X), выход 87 %, т. пл. 229—230 °С. ИК спектр (KBr, см⁻¹): 2220 сл (C≡C), 1665 (C=O), 1520, 1340 (NO₂). УФ спектр: λ_{макс} 335 нм. Спектр ПМР, δ, м. д.: 2.72 с (3H, CH₃), 7.20—8.42 м (10H, ароматические протоны). Найдено, %: C 74.70, 74.86; H 3.59, 3.68; N 3.33, 3.53. C₂₃H₁₃NO₄. Вычислено, %: C 75.20; H 3.57; N 3.81.

Выводы

Антрахинониметилентрифенилфосфораны, образующиеся из соответствующих фосфониевых солей, реагируют в двухфазной системе CH₂Cl₂—50 %-ный NaOH с хлорангидами ароматических кислот с образованием ацилированных илидов, термолит которых дает арилэтиллантрахиноны.

Список литературы

- [1] Листван В. Н., Стасюк А. П. // ЖОХ. 1985. Т. 55. Вып. 4. С. 756—762.
- [2] Заявка 61-51062. Япония // РЖХим. 1987. 7 Н 268.
- [3] Заявка 61-17533. Япония // РЖХим. 1987. 7 Н 439.
- [4] Горелик М. В. Химия антрахинонов и их производных. М.: Химия, 1983. 296 с.
- [5] Мороз А. А., Будзинская И. А., Мамедов Т. З., Галевская Т. П. // ЖОРХ. 1982. Т. 18. Вып. 7. С. 1472—1475.
- [6] Листван В. Н., Стасюк А. П., Курган Л. Н. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 7. С. 1534—1540.
- [7] Gough S. T. D., Trippett S. // J. Chem. Soc. 1963. P. 2333—2337.
- [8] Märkl G. // Chem. Ber. 1961. Bd 94. N 11. S. 3005—3010.

Житомирский педагогический институт
Киевский государственный университет

Поступило в Редакцию
22 августа 1988 г.