

## СИНТЕЗ О-ПРОПИНИЛПРОИЗВОДНЫХ ФРАНГУЛА – ЭМОДИНА И ИХ ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ

Исследована реакция алкилирования природного гидроксиантрахинона – франгула–эмодина бромистым пропаргилом. Показана возможность образования диацетиленовых производных на основе 1,8-дигидрокси-6-О-пропинилантрахинона. Структура полученных производных подтверждена данными элементного анализа, ИК-, ПМР-спектроскопии.

Производные 9,10-антрахинона представляют класс соединений с широким спектром практических приложений [1]. В 70–80-годах 20 века были начаты исследования в области синтеза и химической модификации производных хинонов, в том числе и антрахинонов, содержащих  $C\equiv C$  связь, что привело к разработке методов получения этих соединений, выявлению их химических особенностей и реакционной способности. Эти производные представляют интерес с одной стороны как полупродукты для синтеза более сложных ацетиленовых производных, а другой стороны как соединения с потенциальной биологической активностью [2,3].

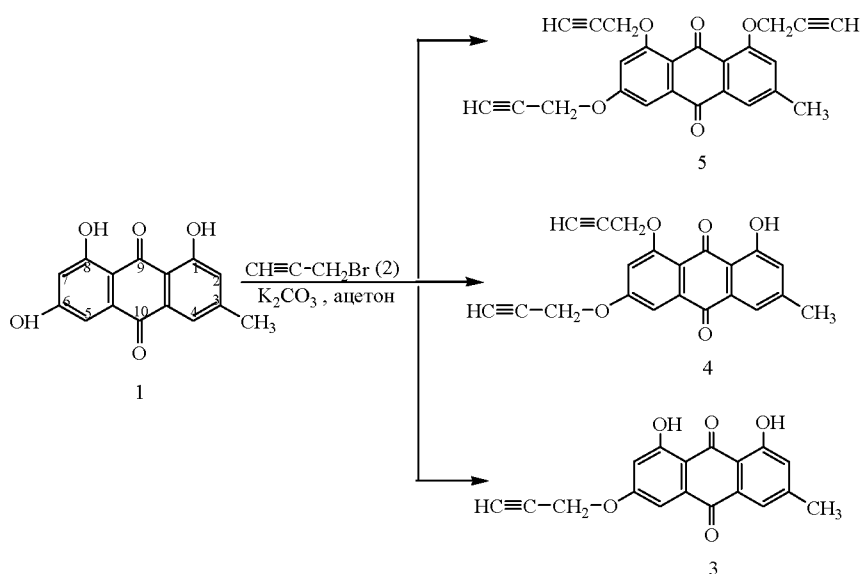
В последнее десятилетия возрос интерес к производным ацетилена пропаргильного типа  $HC\equiv C-CH_2-X$ , что обусловлено их доступностью, особенностью химического строения, высокой реакционной способностью, разнообразными синтетическими возможностями и широким диапазоном применения [4]. Тройная связь в производных такого типа оказывает влияние на реакционную способность галогена (X), в связи с этим, они представляют более реакционноспо-

собные соединения, чем алкил- и алкенилгалогениды.

Введение в молекулу франгула–эмодина (1) пропинильного фрагмента достигалось алкилированием эмодина (1) бромистым пропаргилом (2). Алкилирование проводили в условиях реакции Кляйзена [5] в зависимости от следующих факторов:

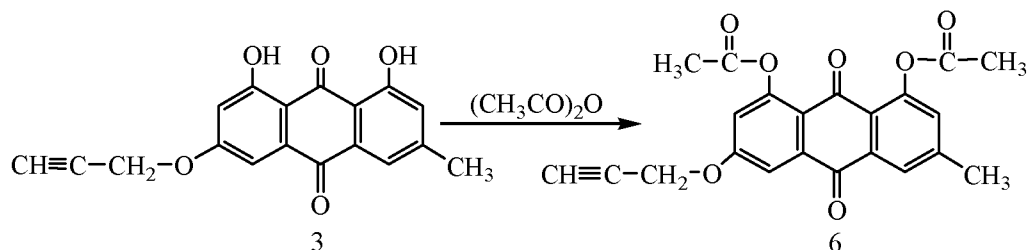
- температурного режима (от 30–55°C);
- продолжительности реакции (от 1–120 часов);
- влияния соотношения основных реагирующих веществ;
- применяемого катализатора ( $K_2CO_3$ ,  $(C_2H_5)_3N$ ).

При этом показано, что во всех условиях проведения реакции первоначально образуется монопропинилпроизводное (3), наибольший выход которого наблюдался при проведении реакции в ацетоне в присутствии поташа при температуре кипения растворителя. При увеличении продолжительности синтеза на хроматограмме наблюдается появление дополнительных продуктов (4,5). Состав и строение которых подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ПМР-спектров.



В ИК-спектрах пропилилпроизводных (3–5) наблюдаются полосы валентных колебаний  $\equiv\text{CH}$  и  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  групп соответственно в области  $3296\text{--}3304\text{ см}^{-1}$  и  $2150\text{--}2154\text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания карбонильных групп в 9,10-положении наблюдаются при  $1632\text{--}1666\text{ см}^{-1}$ , а  $-\text{C}=\text{C}-$  колебания сопряженных бензольных колец в области  $1596\text{--}1604\text{ см}^{-1}$ .

Ароматические протоны идентифицируются в спектрах ПМР соединений (3–5) в области 6,79–7,61 м.д., протоны метильной группы 3 положения ( $\text{C}^3\text{--CH}_3$ ) – при 2,41–2,43 м.д.. Протонам гидроксильных групп соединений (3,4) соответствуют синглетные сигналы в области 12,06–12,56 м.д.. Протонам ( $-\text{CH}_2-$ ) пропилильного фрагмента соответствует мультиплетный сигнал в области 4,86–4,93 м.д., а триплетный сигнал в области 2,57–2,61 м.д. соответствует ацетиленовому протону ( $\equiv\text{CH}$ ).



На основе соединения (3) получен также ацилированный продукт (6), в ИК-спектре которого наблюдаются дополнительные интенсивные полосы характерные для валентных колебаний карбонильных групп в  $(-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$  при  $1772\text{ см}^{-1}$  и  $1704\text{ см}^{-1}$  и колебания  $(\text{C--O})$  связи при  $1204\text{ см}^{-1}$ . Валентным колебаниям ( $\equiv\text{CH}$ ) соответствует полоса поглощения при  $3240\text{ см}^{-1}$ , а валентные колебания  $\text{C}\equiv\text{C}$  связи проявляются при  $2120\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп в 9 и 10 положениях антрахинонового ядра прописываются в области  $1664\text{--}1644\text{ см}^{-1}$ .

В ПМР-спектре соединения (6) отсутствуют сигналы протонов гидроксильных групп и идентифицируются сигналы протонов  $(-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$  при 2,41 м.д. (интенсивностью в 6H). Сигналы ароматических протонов а- и b- положений наблюдаются в области 6,93–7,97 м.д. и по сравнению с ПМР-спектром исходного продукта (3), сигналы этих протонов смещены в слабое поле на 0,06–0,33 м.д.. Протонам метильной группы 3 положения ( $\text{C}^3\text{--CH}_3$ ) соответствует синглет 2,47 м.д., а протонам пропилильного фрагмента – триплет с центром при 2,59 м.д. ( $\text{CH}_2$ ) и мультиплет при 4,82 м.д. ( $-\text{CH}_2-$ ).

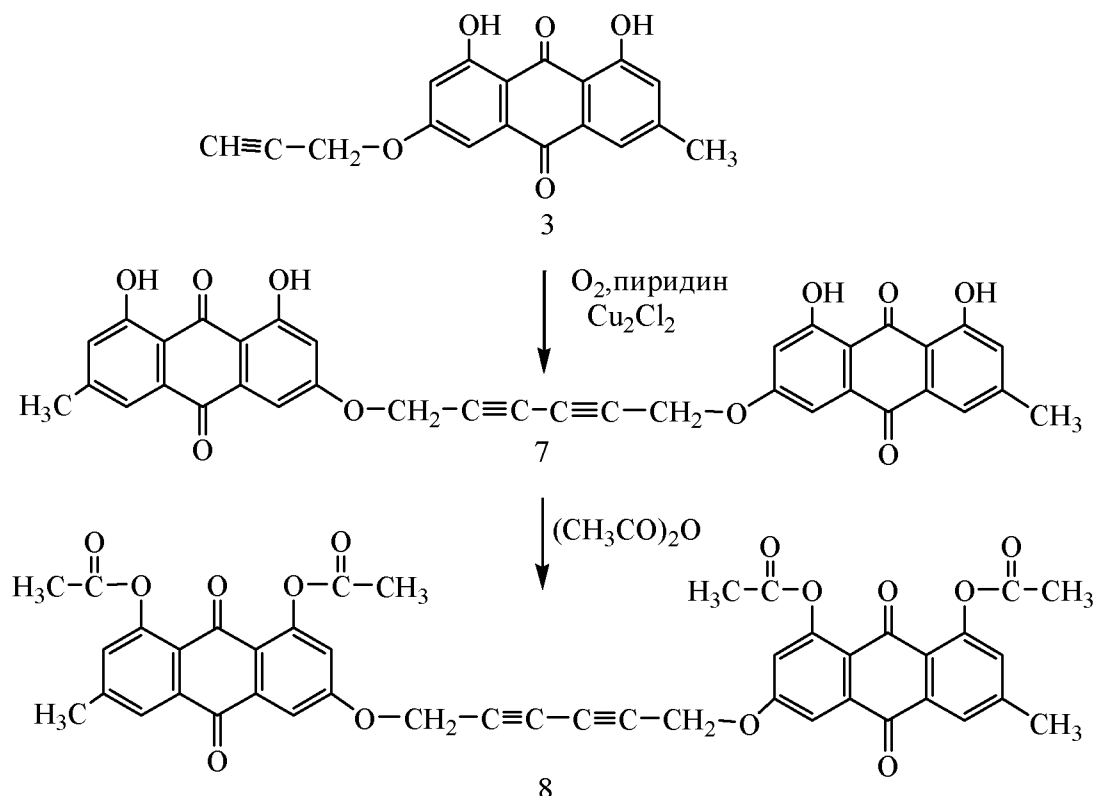
Таблица 1. Физико-химические характеристики соединений 3-8

№	Выход, %	Т.пл., °C	$R_f$ /хроматографическая система	Найдено, %		Брутто-формула
				Вычислено, %		
				С	Н	
3	52-67	181-183	0.53 гексан: этилацетат (2:1)	<u>70.05</u>	<u>3.96</u>	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_5$
			0.54 $\text{C}_6\text{H}_6$ :ацетон (10:1)	70.16	.89	
4	15-32	170-172	0.61 гексан: этилацетат (2:1)	<u>72.77</u>	<u>3.87</u>	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_5$
			0.62 $\text{C}_6\text{H}_6$ :ацетон (10:1)	72.86	.04	
5	12-28	164-166	0.80 гексан: этилацетат (2:1)	<u>74.28</u>	<u>4.84</u>	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_5$
			0.72 $\text{C}_6\text{H}_6$ :ацетон (10:1)	74.45	4.91	
6	91	133-135	0.36 гексан: этилацетат (2:1)	<u>67.19</u>	<u>4.20</u>	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_7$
			0.32 $\text{C}_6\text{H}_6$ :ацетон (5:1)	67.38	4.08	
7	82	205-207	0.40 гексан: этилацетат (2:1)	<u>70.02</u>	<u>3.34</u>	$\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$
			0.46 $\text{C}_6\text{H}_6$ :ацетон (5:1)	70.39	3.58	
8	78	157-159	0.25 гексан: этилацетат (2:1)	<u>66.80</u>	<u>3.62</u>	$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$
			0.20 $\text{C}_6\text{H}_6$ :ацетон (5:1)	67.50	3.84	

Одной из типичных реакций ацетиленовых соединений с концевой тройной связью для синтеза симметричных сопряженных ди- и полисоединений, является реакция окислительной димеризации, которая применяется как для ацетиленовых соединений с сопряженной системой тройных связей, так и в качестве важнейших стадий синтеза таких соединений как полиены, витамины, аминокисло-

ты, сахара, жирные кислоты. К настоящему времени на основе этой реакции получено большое количество алифатических, ациклических, гетероциклических соединений среди которых обнаружены высокоэффективные инсектициды, регуляторы роста растений, компоненты жидких ионообменников и лекарственные препараты [6].

Реакцию окислительной конденсацией соединения (3) проводили в пиридине в присутствии однохлористой меди по Глазеру [5]. В результате с выходом 83% было получено диацетиленовое производное (7), на основе которого синтезирован продукт (8). Ацилирование соединения (7) проводили уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия. Идентификация производных осуществлена по данным элементного анализа и ИК-спектрам.



В ИК-спектре соединения (7) отсутствует сигнал ацетиленового водорода, прописывающийся в случае соединения (3) при  $3304 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что в спектре не наблюдается также и полоса поглощения  $\text{C}\equiv\text{C}$  связи в области  $2152 \text{ см}^{-1}$ . Согласно данным [7], уменьшение интенсивности этой полосы может происходить в связи с появлением в молекуле псевдоцентра симметрии – валентные колебания становятся симметричными относительно него и, следовательно, неактивными в инфракрасном спектре. Интенсивные полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  групп прописываются в области  $1672\text{--}1616 \text{ см}^{-1}$ , а  $\text{C}\equiv\text{C}$  колебания сопряженных ароматических колец идентифицируются при  $1604$  и  $1576 \text{ см}^{-1}$ .

В ИК-спектре соединения (8) наблюдаются дополнительные интенсивные полосы валентных колебаний карбонильных групп фрагмента  $(-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$  в положениях 1 и 8 антрахиноновой системы в области  $1768\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$ , а валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$  группы в 9 и 10-положениях – при  $1674\text{--}1622 \text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения в области  $1208 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям  $\text{C}-\text{O}$ -связи  $(-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)$ , а  $\text{C}\equiv\text{C}$  колебания бензольных колец идентифицируются при  $1608$  и  $1592 \text{ см}^{-1}$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры записаны на спектрофотометре «Specord M-80» в области  $500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  методом прессования таблеток с бромистым калием (KBr), ЯМР  $^1\text{H}$  – на приборе «Mercury-300» с рабочей

Таблица 2. ИК-спектральные характеристики соединений 3-8

№ соед.	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$						
	$\equiv\text{CH}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{CH}_3$ , $-\text{CH}_2-$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{C}$ (Ar)	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}-\text{O}$
3	3304	2152	2852-2952	1664, 1624	1596	-	-
4	3300	2150	2854-2948	1664, 1626	1596	-	-
5	3304, 3296	2152	2856-2952	1664, 1624	1596	-	-
6	3240	2120	2858-2920	1664, 1644	1604	1772, 1704	1204
7	-	-	2861-2922	1672, 1616	1604, 1576	-	-
8	-	-	2862-2923	1674, 1622	1608, 1582	1768, 1700	1208

Таблица 3. ПМР-спектральные характеристики соединений 3-5

№соед.	ПМР-спектр, $\delta$ , м.д. ( $\text{CDCl}_3$ )								
	$3\text{CH}_3$	2H	4H	5H	7H	OH	$\text{CH}\equiv$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$
3	2.43e	7.06e	7.61e	7.39д	6.76д	12.28e (1H) 12.06e (1H)	2.59г	4.80м	-
4	2.43e	7.04e	7.58e	7.36д	6.77д	12.56e (1H)	2.59г	4.83м	-
5	2.42	7.03e	7.57e	7.35д	6.79д	-	2.60г	4.86м	-
6	2.47e	7.18e	7.97e	7.73д	6.93д	-	2.47г	4.92м 4.82м	2.41e

частотой 300 МГц при комнатной температуре, внутренний стандарт ГМДС. Температура плавления определена на приборе «Voetius». Все температурные данные приведены в °С. Контроль за ходом реакций и идентификацию веществ осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol UV-254», просматривая хроматограммы в видимом свете, УФ-свете, а также используя проявители – пары аммиака и раствор ацетата магния.

**Методика получения пропинилпроизводных франгула-эмолина (3–5).** В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и холодильником, помещали навеску вещества (1) растворенную в ацетоне и добавляли катализатор ( $K_2CO_3$  или  $(C_2H_5)_3N$ ). При комнатной температуре в течение 30 минут при интенсивном перемешивании прикапывали бромистый пропаргил (2), растворенный в 20 мл. ацетона. Температуру реакции варьировали в пределах 30–55 °С. Контроль за ходом реакции во времени осуществляли с помощью ТСХ на пластинах «Silufol». После окончания реакции часть растворителя упаривали в вакууме водоструйного насоса, маточный раствор осаждали водой, подкисленной HCl. Выпавший осадок фильтровали и сушили. Для разделения продуктов реакции использовали колоночный вариант хроматографии на силикагеле, элюирование вели четыреххлористым углеродом с постепенным переходом к смеси  $CCl_4$ -хлороформ и  $CCl_4$ -ацетон. После отделения основной фракции, соответствующей монопропинильному производному (3), оставшуюся сумму веществ элюировали с колонки ацетоном, полученные фракции концентрировали и еще раз подвергали кипячению с бромистым пропаргилом в описанных выше условиях. Обработка продуктов реакции проводилась аналогично. После дополнительной обработки и разделения продуктов реакции с помощью колоночного варианта хроматографии выделены соединения (4,5).

После соответствующей обработки, выход продукта (3) составил 52–67%, Т.пл. 181–183 °С.  $R_f$  0,53 (гексан:этилацетат, 2:1) и 0,54 (бензол:ацетон, 10:1), выход соединения (4) – 15–32%, Т.пл. 170–172 °С,  $R_f$  0,61 (гексан:этилацетат, 2:1) и 0,62 (бензол:ацетон, 10:1), продукта (5)–12–28 %, Т.пл.

164–166 °С,  $R_f$  0,80 (гексан:этилацетат, 2:1) и 0,72 (бензол:ацетон, 10:1).

**1,8-диацетил-3-метил-6-О-пропинил-9,10-антрахинон (6).** Навеску 0,2 г (0,0006 М) (3) растворяли в 40 мл уксусного ангидрида и добавляли катализатор  $CH_3COONa$ . Смесь нагревали 1,5 ч при температуре 100–110 °С. После окончания реакции растворитель отгоняли, остаток растворяли в бензоле. Полученный раствор фильтровали, бензол отгоняли. Выход 91% . Т.пл. 133–135 °С.

**1,6-Бис-(6'-О-(1',8'-дигидрокси-3'-метил-9,10-антрахинон))-гексадин-2,4 (7).** К раствору 0,22 г (0,0007 М) соединения (3) в 50 мл сухого пиридина добавили 0,5 г свежеприготовленной однохлористой меди и пропускали кислород в течение 4–5 ч при комнатной температуре. После окончания реакции пиридин отогнали, остаток растворяли в диоксане и полученный раствор фильтровали. Часть диоксана отогнали на роторном испарителе и маточный раствор осадил водой, подкисленной HCl. Полученный осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Для разделения продуктов реакции использовали колоночный вариант хроматографии на силикагеле, элюируя смесью гептан-хлороформ с постепенным переходом к смеси гептан-ацетон. Получено 0,18 г (82%) с Т.пл. 205–207 °С.  $R_f$  0,40 (гексан:этилацетат, 2:1) и 0,46 (бензол:ацетон, 5:1).

**1,6-Бис-(6'-О-(1',8'-диацетокси-3'-метил-9,10-антрахинон))-гексадин-2,4 (8).** Навеску (0,0006 М) соединения (7) растворяли в 40 мл уксусного ангидрида и добавляли катализатор  $CH_3COONa$ . Смесь нагревали 1,5 часа при температуре 100–110 °С. После окончания реакции растворитель отгоняли, остаток растворяли в бензоле. Полученный раствор фильтровали, бензол отгоняли. Выход 87% . Т.пл. 157–159 °С .  $R_f$  0,25 (гексан:этилацетат, 2:1) и 0,20 (бензол:ацетон, 5:1).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Горелик М.В. Химия антрахинона и его производных. М., 1983. 295 с.
2. Шварцберг М.С., Барабанов И.И., Феденюк Л.Г. Ацетиленовые производные хинонов. Успехи химии, 2004. Т.73, №2. С. 171–196.
3. Назарова В.Д. Синтезы некоторых производных хризотановой кислоты. Автореф. дис.... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1975.

4. Караев С.Ф., Гараева Ш.В., Мамедов Ф.В. Химия гетероатомных пропаргильных соединений. М., Химия, 1993. 150 с.
5. Вацура К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. М., Химия, 1976. 528 с.
6. Шостаковский М.Ф., Богданова А.В. Химия диацетилена. М.: Наука, 1971. 517с
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.

### **Резюме**

Франгула-эмодин қосылысының химиялық модификациясы жүргізілді. Синтезделген қосылыстардың құрылысы мен құрамы элементтік микроталдау және ИК, ЯМР-спектрлері мәліметтерімен дәлелденді.

*Институт химических наук  
им. А.Б.Бектурова МОН РК,  
г. Алматы*

*Поступила 02.08.2007 г.*