

15

На правах рукописи



СОКОЛОВА МАРИНА СЕРГЕЕВНА

**Внутримолекулярные реакции 1-ациламино-9,10-антрахинонов**

02.00.03 – органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2007



Работа выполнена на кафедре химии Красноярского государственного педагогического университета им В П Астафьева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Горностаев Леонид Михайлович

Официальные оппоненты доктор химических наук, профессор  
Мороз Александр Аникеевич,  
кандидат химических наук,  
ст. научный сотрудник,  
Лоскутов Виктор Алексеевич

Ведущая организация Российский химико-технологический университет  
им Д И Менделеева

Защита состоится "22" июня 2007 г в 9<sup>15</sup> на заседании диссертационного совета Д.003 049 01 при Новосибирском институте органической химии им НН Ворожцова СО РАН по адресу 630090, г Новосибирск, пр Академика Лаврентьева, 9

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Автореферат разослан "17" мая 2007 г

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук



Петрова Т Д

### Общая характеристика работы

**Актуальность.** Реакции 1-ациламино-9,10-антрахинонов изучаются уже около 100 лет. Сначала интерес к подобным веществам был вызван возможностью использования их в качестве дисперсных, кубовых и кислотных красителей. Далее ациламиноантрахиноны нашли применение в качестве промежуточных продуктов для синтеза ценных антрапиридоновых красителей – 1-амино-7Н,3Н-добензо[*f*1<sub>1</sub>]изохинолиндионов-2,7. Было также обнаружено, что некоторые 1-амино-7Н,3Н-добензо[*f*1<sub>1</sub>]изохинолиндионы-2,7 обладают люминесцентными свойствами и пригодны для использования в качестве люминофоров.

В последние десятилетия установлено, что некоторые производные антрахинона, содержащие в своей структуре 1,9-конденсированный азотистый гетероцикл, обладают биологической, в т.ч. противоопухолевой активностью. Обычно подобная активность появляется или усиливается в случаях наличия в ядре гетероантрахинонов фрагментов «биогенных» аминов.

В основе известных способов получения производных антрапиридона лежит 1,9-гетероциклизация соответствующих 1-ациламино-9,10-антрахинонов. Однако возможности получения таким способом антрапиридонов, способных к дальнейшей функционализации, ранее не рассматривались. Практически неизвестными являются также потенциально возможные 1,2-гетероциклизации 1-ациламино-9,10-антрахинонов. Реакции такого рода также могли бы приводить к биологически активным продуктам. Поэтому изучение путей реагирования 1-ациламино-9,10-антрахинонов и их производных представляется нам актуальной задачей.

**Цель работы** состояла в изучении особенностей реакции ацетилирования 1-амино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов в зависимости от условий, в определении направлений внутримолекулярных реакций различных 1-ациламино-9,10-антрахинонов.

**Научная новизна.** Впервые разработаны способы избирательного ацетилирования 1-амино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов по амино- и (или) гидроксигруппе. Впервые синтезированы 1-(*N,N*-диацетиламино)-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахиноны.

27

Впервые показано, что 1-ариламино-2-ацетокси-4-гидрокси-9,10-антрахиноны изомеризуются в 1-(N-арил-N-ацетиламино)-2,4-дигидрокси-9,10-антрахиноны

Впервые проведены 1,9-гетероциклизации 1-[N-хлорацетил-N-(2-хлорэтил)амино]-9,10-антрахинона и 1-[N-хлорацетил-N-(2-ацетоксиэтил)амино]-9,10-антрахинона. Показано, что полученные таким образом пиридиновые соли способны к дальнейшей функционализации

Найден новый подход к 1-алкиламино-7Н,3Н-дибензо[*fij*]изохинолиндионам-2,7 на основе 1,9-гетероциклизации 1-(ω-N-нитрозоалкиламиноацетиламино)-9,10-антрахинонов

Впервые установлено, что 1-(2-хлорэтилацил)амино-9,10-антрахиноны не циклизуются в антрапиридоны, а претерпевают внутримолекулярную перегруппировку в 1-[О-ацил-N-(2-гидроксиэтил)амино]-9,10-антрахиноны

Обнаружен синтетический подход к 4-алкил-6-(*n*-толуидино)-1,2,3,4,7,12-гексагидронафто[2,3-*f*]хиноксалин-2,7,12-трионам на основе реакций 1-(β-хлорацетиламино)-2-галоген-4-(*n*-толуидино)-9,10-антрахинонов с аминами

**Практическая значимость.** Разработаны удобные способы получения моно-, ди- и триацетилпроизводных 1-амино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов, которые пригодны в качестве исходных веществ для синтеза антрапиридонов. Разработаны синтетические подходы к 7Н,3Н-дибензо[*fij*]изохинолиндионам-2,7, способным к дальнейшим превращениям с участием заместителей, находящихся в положениях 1, 3, 4, 6

**На защиту выносятся следующие положения:**

ацетилирование 1-амино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов можно проводить избирательно с первоначальным участием гидроксильной группы; при исчерпывающем ацетилировании можно синтезировать 1-(N,N-диацетиламино)-2-арилокси-4-ацетокси-9,10-антрахиноны,

1-(2-хлорэтилацил)амино-9,10-антрахиноны в мягких условиях превращаются в 1-[О-ацил-N-(2-гидроксиэтил)амино]-9,10-антрахиноны,

1-ариламино-2-ацетокси-4-гидрокси-9,10-антрахиноны перегруппировываются в 1-(N-арил-N-ацетиламино)-2,4-дигидрокси-9,10-антрахиноны,

N-нитрозаминогруппа является удобным фрагментом в 1-(ω-N-нитрозоалкиламиноацетиламино)-9,10-антрахинонах, позволяющем облегчить циклизации 1-ацетиламиноантрахинонов в 1-алкиламино-7Н,3Н-добензо-[fij]изохинолиндионы-2,7

Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам НИОХ им НН Ворожцова И.В. Зибаревой, Л.С. Филатовой за обеспечение доступа к базам данных STN International; М.М. Шакирову – за помощь, оказанную при выполнении данной работы

**Апробация работы.** Результаты настоящей работы были представлены на Международной конференции по химии гетероциклических соединений «Кост – 2005» (Москва, 2005), Международной конференции «Химия и биологическая активность синтетических и природных азотсодержащих гетероциклов» (Черноголовка, 2006), IX Научной школе-конференции по органической химии (Москва, 2006), Всероссийских научных конференциях «Молодежь и химия» (Красноярск, 2003, 2004), II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2002), XLIV–XLVI Международных научных конференциях студентов и аспирантов «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2005 – 2007).

**Публикации.** По теме диссертации было опубликовано 4 статьи, материалы докладов на 6-ти международных конференциях и 2 тезисов докладов

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 122 машинописных страницах и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (113 наименований) и приложения. Работа содержит 25 рисунков и 2 таблицы.

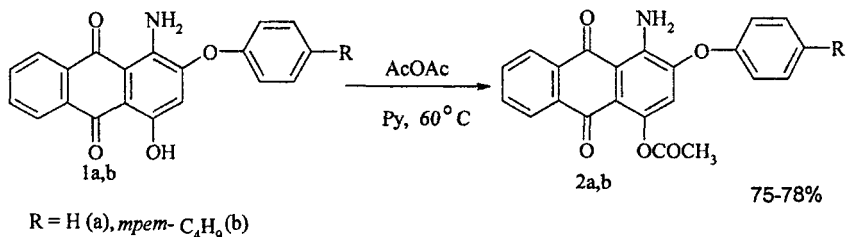
## Краткое содержание работы

## 1. Синтез и 1,9-гетероциклизация

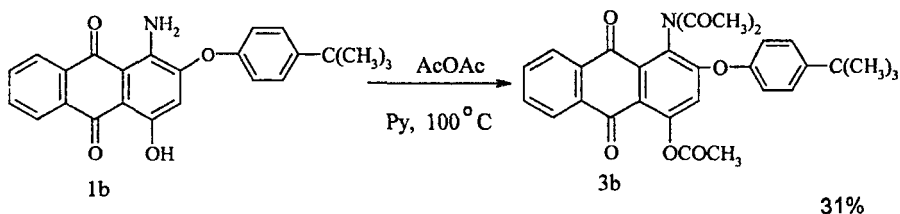
## 1-ацетиламино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов

## 1.1. Ацелирование 1-амино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов

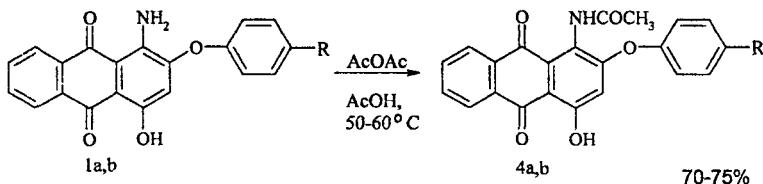
Изучено ацилирование 1-амино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов (1a,b) уксусным ангидридом в различных условиях. Ацелирование субстратов (1a,b) в пиридине (60°C) протекает по гидроксильной группе, и с высоким выходом получаются 1-амино-2-арилокси-4-ацетилокси-9,10-антрахиноны (2a,b)



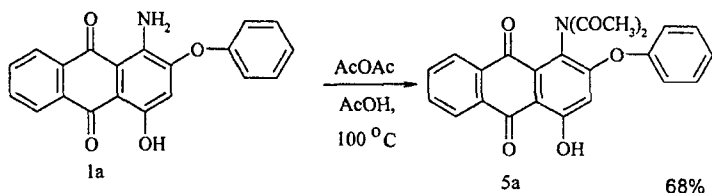
В более жестких условиях (100°C) реакция протекает с участием как гидроксильной, так и аминогруппы. Так, например, из амина (1b) получен с небольшим выходом N,N,O-триацетилантрахинон (3b)



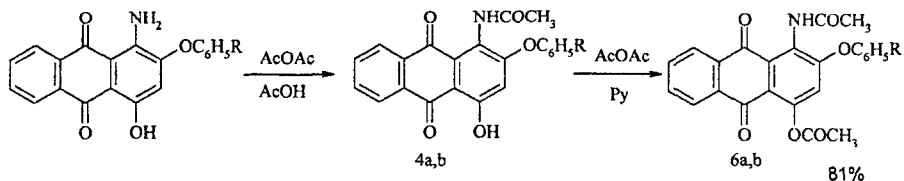
Ацелирование веществ (1a,b) уксусным ангидридом в уксусной кислоте при 50-60°C протекает по аминогруппе до моноацетиламинопроизводных (4a,b)



Повышение температуры до  $100^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию  $N,N$ -диацетиламинопроизводных, при этом гидроксигруппа практически не ацетируется



Оба варианта ацетилирования не позволяют получить 1-ацетиламино-4-ацетилокси-2-арилокси-9,10-антрахиноны  $N,O$ -Диацильные производные могут быть получены путем ступенчатого ацетилирования.

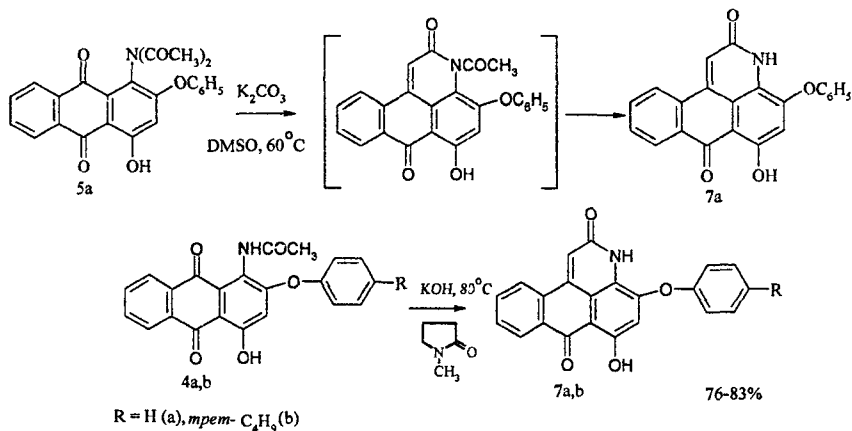


Структура полученных веществ легко устанавливается с помощью методов ИК- и ПМР-спектроскопии, поскольку частота валентных колебаний  $\text{CO}$  сложноэфирных и имидных группировок проявляется при  $1750\text{ см}^{-1}$ , частоты хиноидных и амидных карбонильных колебаний – при  $1620$  и  $1700\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, химсдвиги протонов гидроксигруппы и вторичной аминогруппы веществ (4a,b) находятся в слабом поле, но различаются между собой примерно на 2 м.д.

Полученные результаты отличаются от известных данных об ацетилировании 1-амино-4-гидрокси-9,10-антрахинона, который ацилируется в пиридине сначала по амино-, а затем по гидроксигруппе. Такие различия, по-видимому, объясняются пространственными затруднениями, создаваемыми арилоксигруппой, а также структурой ацетилирующих частиц. Кроме того, нельзя исключить реакцию переацетилирования, поскольку в отдельных опытах показано, что продукт (2a) при кипячении в уксусной кислоте с уксусным ангидридом превращается в смесь веществ, содержащих в том числе и  $N,N$ -диацетильное производное (5a).

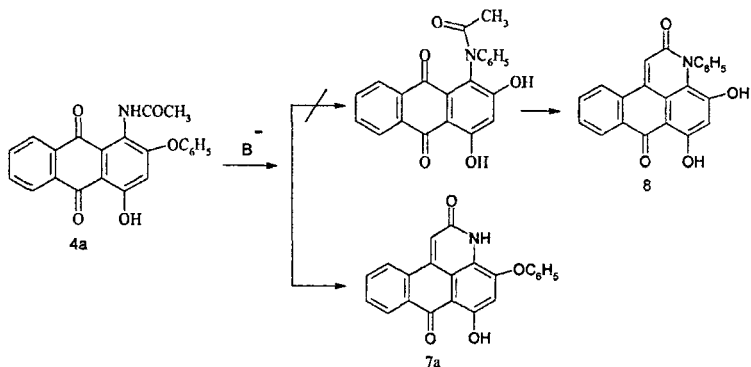
## 1.2. 1,9-Гетероциклизации 1-(моно- и диацетиламино)- 2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов

Установлено, что 1-(*N,N*-диацетиламино-2-фенокси-4-гидрокси-9,10-антрахинон (5а) легко циклизуется в 4-фенилокси-6-гидрокси-7Н,3Н-дibenзо[*fj*]изохинолиндион-2,7 (7а)

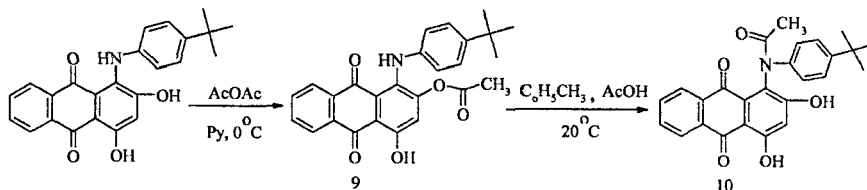


В несколько более жестких условиях (*N*-метилпирролидон, KOH, 80°C) реагируют и моноацетильные производные (4а,б). Различия в условиях проведения циклизаций объясняются повышенной СН-кислотностью ацетильных остатков, а следовательно, большей легкостью депротонирования *N,N*-диацетилпроизводного (5а). Строение веществ (7) подтверждено физико-химическими методами, в том числе двумерной спектроскопией ядерного эффекта Оверхаузера (NOESY). Этим методом на примере 4-фенилокси-6-гидрокси-7Н,3Н-дibenzo[*fj*]изохинолиндиона-2,7 (7а) обнаружено дальнейшее взаимодействие протона, находящегося в орто-положении арильного остатка, и протона, находящегося в положении 5. Следовательно, циклизация 4 → 7 протекает без возможной в подобных условиях перегруппировки Смэйлса, что объясняется первоначальным депротонированием гидроксигруппы, а значит, снижением NH-кислотности ацетиламинофрагмента веществ (4а,б).





Установлено, что альтернативные антрапиридоны (8) в используемых нами условиях не могут быть получены из 1-ариламино-2-ацетокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов. Вместе с тем полученное нами ацетоксипроизводное (9) даже при температуре 20°C (AcOH, толуол) изомеризовалось в 1-(N-арил-N-ацетиламино)антрахинон (10).



Полагаем, что найденная нами реакция 9 → 10 требует более детального изучения в дальнейшем.

## 2. Синтез 1,9-гетероциклизации и перегруппировки

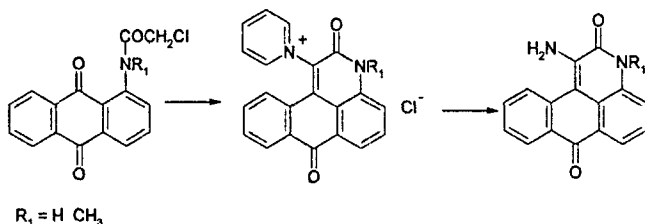
### ω-функционализированных ацильных производных 1-амино-9,10-антрахинона

#### 2.1. Синтез и функционализация

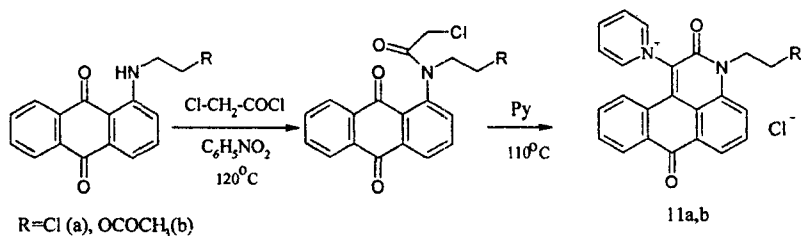
##### 1-амино-7Н,3Н-дibenzo[fij]изохинолиндионов-2,7

1-Амино-7Н,3Н-дibenzo[fij]изохинолиндионы-2,7, применяемые ранее в качестве люминофоров, в настоящее время могут рассматриваться как исходные вещества для получения биологически активных соединений. Одним из вариантов модификации исходных изохинолиндионов является введение в молекулу остатков биогенных аминов. Синтез простейших 1-амино-7Н,3Н-дibenzo[fij]изохинолиндионов-2,7 осуществляется путем ацилирования

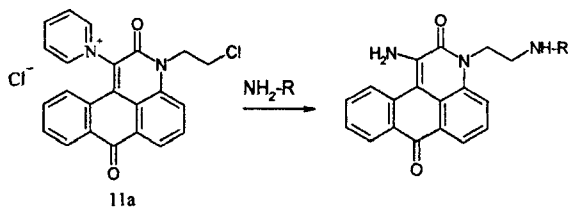
1-аминоантрахинонов хлорацетилхлоридом, циклизацией 1-(хлорацетиламино)-9,10-антрахинонов в пиридиниевые соли и расщеплением солей по реакции Цинке – Кенига:



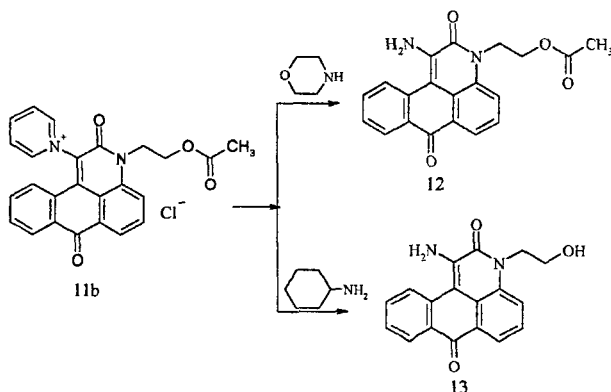
Нами синтезированы пиридиниевые соли (11a,b), расщепление которых позволило не только сформировать 1-аминоантрапиридоновую систему, но и ввести в радикал R остаток биогенного амина или склонную к функционализации гидроксильную группу



Было установлено, что при нагревании в избытке различных аминов (морфолин, пиперидин, циклогексиламин, анилин) соли (11a) протекает не только расщепление пиридиниевого цикла с образованием антрапиридоновой системы, содержащей в положении 1 первичную аминогруппу, но и замещение атома хлора в радикале R на остаток амина.



Нагревание соли (11b) в этаноле с избытком амина приводит к антрапиридону (12), содержащему сложноэфирную группу в радикале R неизменной, или к продукту более глубокого превращения – гидроксизетилантрапиридону (13)

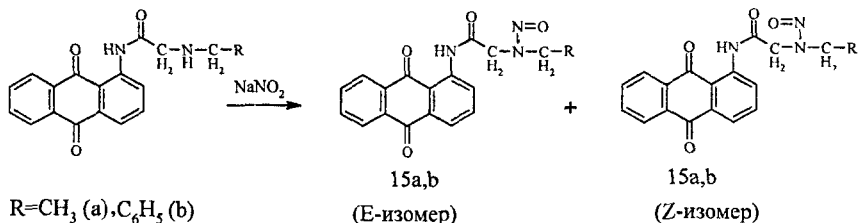


Таким образом, нами разработан удобный способ получения функционализированных по эндоциклическому атому азота производных антрапиридона

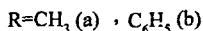
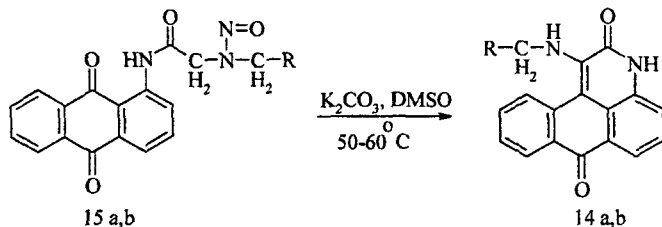
## 2.2. Основно-катализируемые превращения

### 1-(ω-N-нитрозоалкиламиноацетиламино)-9,10-антрахинонов

Известные способы получения 1-алкиламино-7Н,3Н-добензо[*fj*]изохинолиндионов-2,7 (14) либо связаны с использованием малодоступных веществ, либо приводят к малым выходам целевых продуктов. Нитрозированием легкодоступных 1-(ω-алкиламиноацетиламино)-9,10-антрахинонов синтезированы 1-(ω-N-нитрозоалкиламиноацетиламино)-9,10-антрахиноны (15). Методом ПМР-спектроскопии установлено, что полученные нитрозопроизводные существуют в виде *Z*, *E* изомеров

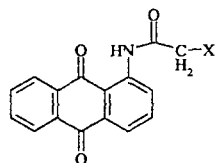


В условиях основного катализа 1-(ω-N-нитрозоалкиламиноацетиламино)-9,10-антрахиноны легко циклизуются в 1-алкиламинопиридоантроны (14a,b)



Денитрозирование происходит после замыкания цикла, поскольку предшественники нитрозаминов 1-(ω-N-алкиламиноацетиламино)-9,10-антрахиноны в подобных условиях не циклизируются. В ходе реакции образуется побочный продукт – 1-аминоантрахинон, но, несмотря на это, выход целевого продукта достаточно высокий (70–75%). Легкость протекания циклизации 15 → 14, по-видимому, объясняется сильным электроноакцепторным влиянием N-нитрозофрагмента на реагирующую метиленовую группу. Подтверждением этому могут служить значения химсдвигов протонов реагирующей CH<sub>2</sub>-группы в зависимости от типа заместителя (таблица)

**Влияние заместителей X на химсдвиги протонов метиленовой группы соединений следующего строения:**

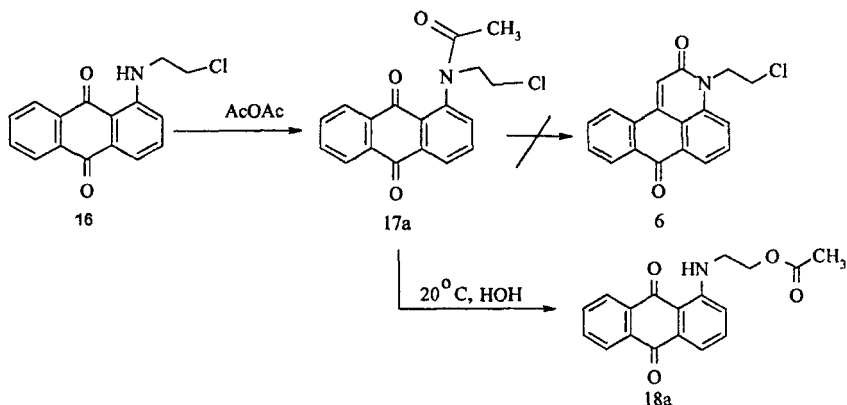


Таблица

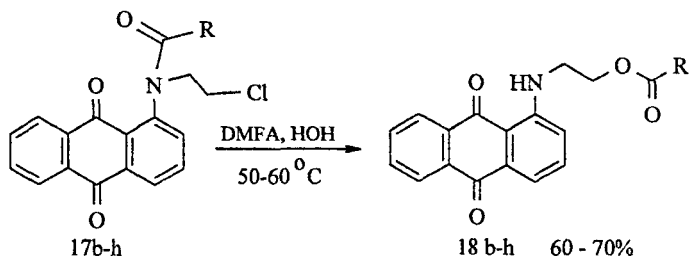
X	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	N(NO)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (Z-изомер)	N(NO)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (E-изомер)
δ, м д	3 37	4 55	4 57	5 31

### 2.3. Перегруппировка 1-[(2-галогенэтил)ациламино]-9,10-антрахинонов в 1-[O-ацил-N-(2-гидроксиэтил)амино]-9,10-антрахиноны

Исследованный нами следующий возможный подход к N-хлорэтилантрапиридону (6) не реализуется, потому что 1-[(2-хлорэтил)ацетиламино]-9,10-антрахинон (17а) малоустойчив и легко превращается в 1-[O-ацетил-N-(2-гидроксиэтил)амино]-9,10-антрахинон (18а)



Эта неизвестная ранее в ряду хинонов перегруппировка изучена нами также на примере 1-(N-ароил и N-гетероил-β-хлорэтил)амино-9,10-антрахинонов (17b-h)



R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(b), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(c), 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(d), 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(e),  
тиен-2-ил-формил (f), фур-2-ил-формил (g)

Изучив кинетику превращений 17 → 18, мы обнаружили, что их лимитирующая стадия является мономолекулярной, а электроноакцепторные заместители уменьшают скорость этих реакций, причем для ароилпроизводных выполняется уравнение Гаммета (см рисунок)

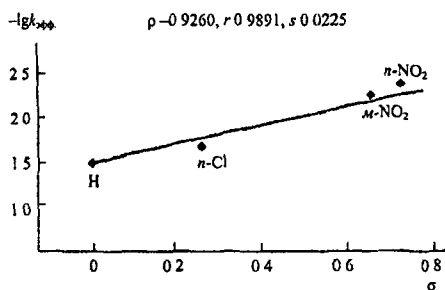
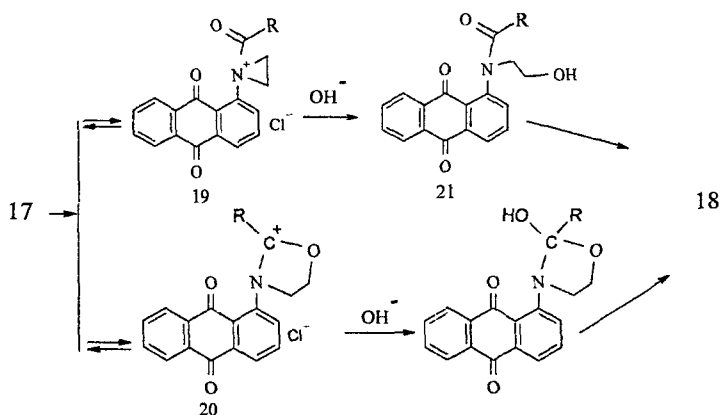


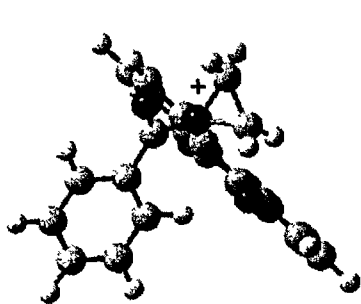
Рисунок Зависимость  $-\lg k$  от  $\sigma$ -констант Гаммета

Реакция протекает в мягких условиях, при 20–50°C, а в случае ациламинопроизводного (17а) даже в отсутствие основания. Нами предполагается, что легкость реакции обеспечивается анхимерным содействием  $\alpha, \beta$ -расположенных атомов галогена и ациламиногруппы. Анхимерное содействие в данном случае может осуществляться через образование трех- или пятичленного циклического интермедиата (19, 20).

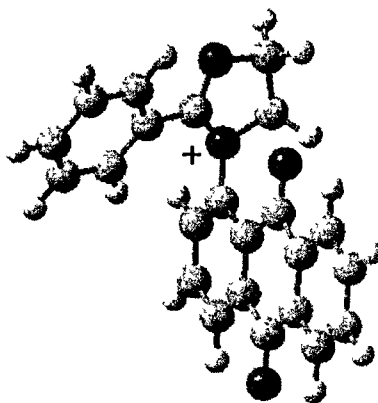


Однако ожидаемые в этом случае N-ацилэтаноламинопроизводные (21) в реакционной массе обнаружены не были, что не подтверждает и не опровергает возможности образования азиридиниевого интермедиата (19), поскольку превращение  $21 \rightarrow 18$  могло происходить не в лимитирующей стадии. Квантово-химические расчеты, выполненные в лаборатории механизмов реакций Института кинетики и горения СО РАН д.х.н., проф. Грицан Н.П. методом теории

функционала плотности [в варианте гибридного метода B3LYP/6-31G(d)], свидетельствуют, что катион (20) является более устойчивым, чем катион (19) на 41.5 ккал/моль



19



20

Другой альтернативный маршрут реакции, в частности первоначальный гидролиз веществ (17) до 1-(2-хлорэтиламино)-9,10-антрахинона (16) и соответствующих карбоновых кислот, отвергнут на основе полученных экспериментальных данных. Так, в отдельных опытах нами установлено, что взаимодействие 1-(2-хлорэтиламино)-9,10-антрахинона с ароматическими карбоновыми кислотами протекает намного медленнее и лишь в присутствии оснований. Кроме того, нами установлено, что реакция  $17 \rightarrow 18$  является внутримолекулярной, поскольку даже в присутствии большого избытка 2-тиофенкарбоновой кислоты в водном ДМФА амид (17b) превращается исключительно в эфир (18b).

Таким образом, нами обнаружен новый маршрут реагирования некоторых 1-ациламино-9,10-антрахинонов и получены данные о его наиболее возможных механизмах.

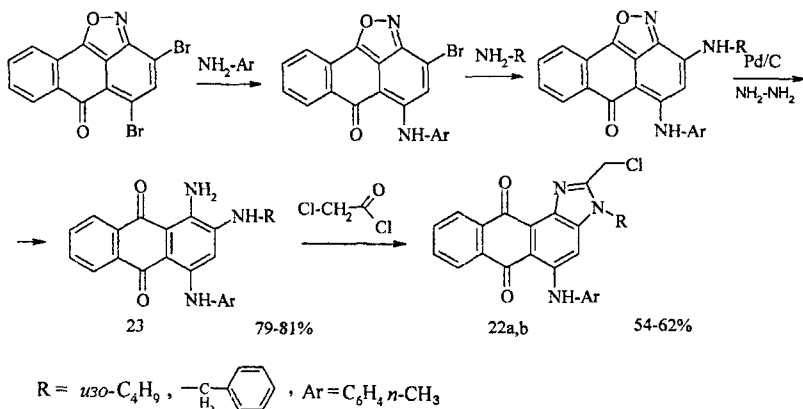
### 3. 1,2-Гетероциклизации производных ациламиноантрахинонов

Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о том, что не только 1,9-, но и 1,2-конденсированные азотистые гетероциклы – производные 9,10-антрахинона проявляют биологическую активность. В этой связи нами исследо-

ваны подходы к синтезу антраимидазолов и антрахиноксалинов на основе 1-ациламино-9,10-антрахинонов

### 3.1. Взаимодействие 1-амино-2-алкиламино-4-(п-толуидино)-9,10-антрахинонов с хлорацетилхлоридом

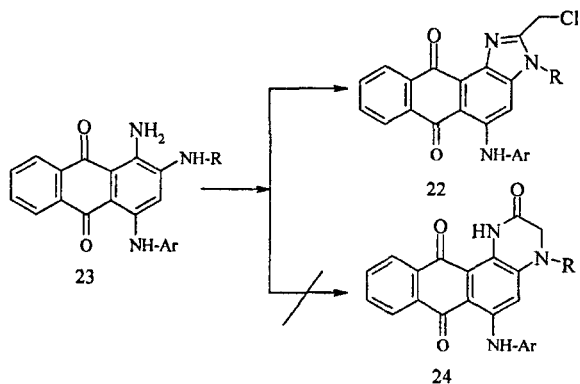
Найдено, что на основе 1-амино-2-алкиламино-4-ариламино-9,10-антрахинонов могут быть получены имидазолы (22). Исходные триаминоантрахиноны (23) получены по схеме



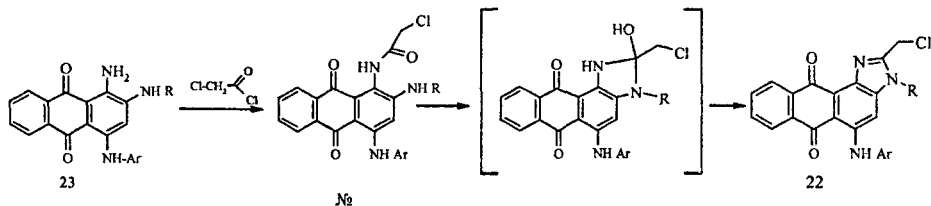
Нами подобраны препаративные условия, позволяющие получать 2-хлорметил-3-алкил-5-ариламино-2,3,6,11-тетрагидро-1H-антра[1,2-d]имидазол-6,11-дионы (22a,b) с выходом более 50%

Хроматографический анализ протекающей реакции позволяет полагать, что ее первой стадией является ацилирование триаминов (23) по первичной аминогруппе. Далее получающиеся 1-ациламинопроизводные циклизуются именно в имидазолы (22), но не в хиноксалины (24)





Такой вариант циклизации объясняется, по-видимому, более благоприятным для взаимодействия взаиморасположением алкиламиногруппы и карбонильной группы, а следовательно, замыканием именно пятичленного цикла

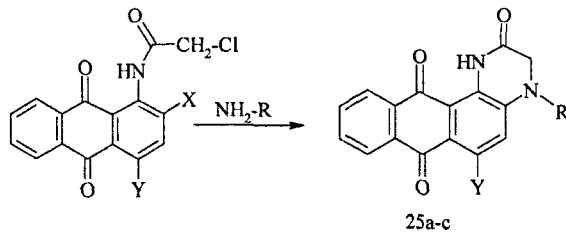


Вещества (22) могут быть модифицированы путем нуклеофильного замещения хлора различными нуклеофильными реагентами

### 3.2. Взаимодействие 1-[N-ацетилхлорэтиламино-2-галоген-4-(п-толуидино)]-9,10-антрахинонов с аминами

Нами разработан способ получения 4-алкил-6-ариламино-1,2,3,4,7,12-гексагидронафто[2,3-f]хиноксалин-2,7,12-трионов (25) Как указано в предыдущем параграфе, они не получают в реакции триаминоантрахинонов с хлорацетилхлоридом

Установлено, что 1-(хлорацетиламино)-9,10-антрахиноны, содержащие во втором положении атом галогена, при взаимодействии с аминами превращаются в антрахиноксалины В некоторых случаях наблюдается образование побочных продуктов, что, возможно, объясняется близкой нуклеофильной подвижностью "ароматических" и "алифатических" галоидов



Y = H, R = CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (a)

Y = NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-p-CH<sub>3</sub>, R = *iso*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (b)

Y = NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-p-CH<sub>3</sub>, R = CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (c)

Найденная нами реакция позволяет синтезировать хиноксалины (25a-c), содержащие в положении 6 атом водорода или аминогруппу, заданного строения

Испытания, проведенные в лаборатории фармакологических исследований Новосибирского института органической химии СО РАН, показали, что соединение (25a) обладает выраженным противовоспалительным эффектом

## Выводы

1. Впервые проведено систематическое исследование реакции ацилирования 1-амино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов уксусным ангидридом. Установлено, что в зависимости от условий проведения ацилирования можно получать O- или N-моноацетил, N,N-диацетил, N,N,O-триацетилпроизводные.

2. Разработан удобный способ получения 4-арилокси-6-гидрокси-3H,7H-добензо[*fij*]изохинолиндионов-2,7 путем основно-катализируемой циклизации 1-ацетиламино- и 1-(N,N-диацетиламино)-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинонов в полярных апротонных растворителях.

3. 1-Ариламино-2-ацетилокси-4-гидрокси-9,10-антрахиноны легко изомеризуются в 1-(N-арил-N-ацетиламино)-2,4-дигидрокси-9,10-антрахиноны.

4. Циклизацией 1-(N-хлорацетил-N- $\omega$ -хлорэтиламино- или  $\omega$ -ацетоксиэтиламино)-9,10-антрахинонов в пиридине получены пиридиниевые соли, расщепление которых аминами приводит к 1-амино-(3-этиламино- $\omega$ -алкиламино)- или к 1-амино-(3- $\omega$ -гидроксиэтиламино)-7H,3H-добензо[*fij*]изохинолиндионам-2,7.

5. 1-( $\omega$ -N-Нитрозоалкиламиноацетиламино)-9,10-антрахиноны циклизуются в присутствии поташа в ДМСО в малодоступные другими путями 1-алкиламино-7H,3H-добензо[*fij*]изохинолиндионы-2,7.

6. Установлено, что 1-[(2-галогенэтил)ациламино]-9,10-антрахиноны претерпевают внутримолекулярную перегруппировку в 1-[O-ацил-N-(2-гидроксиэтил)амино]-9,10-антрахиноны. На основе экспериментальных, в т.ч. кинетических, данных предложен механизм перегруппировки.

7. На основе 1-хлорацетиламино-2-галоген-9,10-антрахинонов, а также 1-амино-2-алкиламино-9,10-антрахинонов разработаны удобные способы получения 2-хлорметил-3-алкил-5-ариламино-2,3,6,11-тетрагидро-1H-антра[1,2-*d'*]имидазол-6,11-дионов и 4-алкил-6-ариламино-1,2,3,4,7,12-гекса-гидронафто[2,3-*f*]хиноксалин-2,7,12-трионов.

**Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

- 1 Горностаев ЛМ, Соколова МС. О превращении 1-[N,N-(2-галогенэтил)-ароил(гетероил)(ацетил)амино]-9,10-антрахинонов в 1-[O-ароил-(гетероил)-(ацетил)-N-(2-оксиэтил)амино]-9,10-антрахиноны // ЖОрХ – 2006. – Т 49 – Вып 10 – С 1488-1492
- 2 Соколова МС, Горностаев ЛМ Синтез функционализированных 1-амино-7Н,3Н-добензо[*fj*]изо-хинолиндионов-2,7 // Известия вузов Сер Химия и хим технология – 2006 – Т 49 – Вып. 7 – С 17–19
- 3 Соколова МС, Лаврикова ТИ, Горностаев ЛМ Синтез 1-алкиламино-{7Н-добензо[*fj*]изохинолин-2,7-дионов(3Н)} ЖОрХ – 2007 – Т 43 – Вып 4 – С 627-628
- 4 Подвязный ОВ, Соколова МС., Чуркина НЛ, Лаврикова ТИ, Горностаев ЛМ. Реакции орто-активированных антра-и нафтохинонов с нитрит и фторид ионами // Известия вузов Сер Химия и хим технология. – 2003 – Т 46 – Вып 4 – С 40-44
- 5 Соколова МС, Терещук С П, Горностаев ЛМ Особенности превращений некоторых 1-ациламино-9,10-антрахинонов и 2-ациламино-1,4-нафтохинонов // Химия и биологическая активность синтетических и природных азотсодержащих гетероциклов Материалы международной конференции – Москва, 2006 – Т 2 – С 254-255

**Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях**

- 6 Соколова МС, Береснев В А, Горностаев ЛМ Некоторые 1,2- и 1,9-гетероциклизации производных 1-амино-9,10-антрахинона // Международная конференция по химии гетероциклических соединений "Кост-2005". Сб тезисов – Москва, 2005 – С 309
- 7 Соколова М.С., Никулина ТН, Горностаев ЛМ Необычная перегруппировка 1-(2-хлорэтиларилкарбоксамидо)-9,10-антрахинона // Молодежь и химия.

Материалы Всероссийской научной конференции – Красноярск, 2003. – С 142-146.

8 Соколова М С., Долгушина Л В , Горностаев Л М. Синтез и функционализация некоторых антра[1,2]азолов и азинов // IX Научная школа-конференция по органической химии тезисы докладов – Москва, 2006. – С 135

9 Арнольд Е В , Береснев В А , Лаврикова Т И , Долгушина Л В., Соколова М С , Горностаев Л М Новые пути синтеза и некоторые химические свойства производных антрахинона, конденсированных с пиррольным и триазольным циклами // Химия и биологическая активность синтетических и природных азотсодержащих гетероциклов Материалы международной конференции – Москва, 2006. – Т 1 – С. 256-258.

10 Терещук С.П., Соколова М.С., Горностаев Л.М. Реакции некоторых N-ациламино-1,4-нафтохинонов // Молодежь и химия Материалы Всероссийской научной конференции – Красноярск, 2004 – С 129-131

11 Соколова М С., Зорина А.Н , Дружинина В Л , Горностаев Л М Необычное превращение 1-N-ацил-(2-хлорэтиламино)-9,10-антрахинонов // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий Материалы II Всероссийской научной конференции – Томск, 2002 – С 293-294

12 Добровольская Е В., Соколова М.С. Ацетилирование 1-амино-2-арилокси-4-гидрокси-9,10-антрахинона и 1-ариламино-2,4-дигидрокси-9,10-антрахинона. Синтез 4-арилокси-6-гидрокси-7Н,3Н-дibenzo[fi]изохинолиндионов-2,7 // Студент и научно-технический прогресс. Материалы XLV международной научной студенческой конференции – Новосибирск, 2007 – С 43

---

Подписано в печать 15 05 07  
Усл печ л 1,3 Формат 60x84/16 Бумага офсетная  
Тираж 150 экз Заказ № 221  
Отпечатано ИПК КГПУ,  
660049, г. Красноярск, ул. Лебедевой, 89, тел 23-48-60