

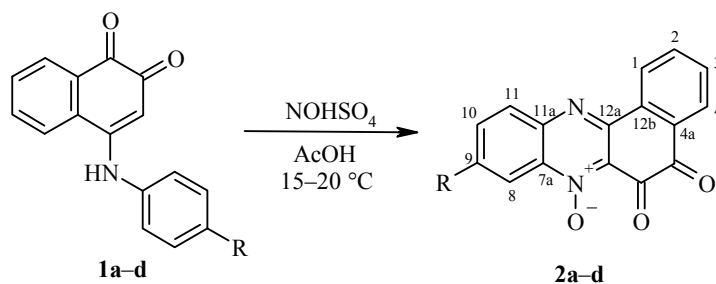
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

СИНТЕЗ 7-ОКСИДОВ БЕНЗО[*a*]ФЕНАЗИН-5,6-ДИОНА

Ключевые слова: 4-ариламино-1,2-нафтохиноны, 7-оксиды бензо[*a*]феназин-5,6-диононов, гетероциклизация.

Тетрациклические азотсодержащие производные хинонов обладают различными видами биологической активности и перспективны для практического использования [1, 2]. Особый интерес вызывают линейные и ангулярные хиноидные производные бензофеназинов. Так, недавно обнаружено, что производные бензо[*a*]феназин-5,6-диона, в частности диимины, могут использоваться как лиганды, образующие родиевые и рутениевые комплексы и обладающие избирательной противораковой активностью [3].

Нами найдено, что 4-ариламино-1,2-нафтохиноны **1a–d** при обработке раствором нитрозилсерной кислоты, приготовленным *in situ* из нитрита натрия и серной кислоты [4] в уксусной кислоте, превращаются в *N*-оксиды бензо[*a*]феназин-5,6-диононов **2a–d**.

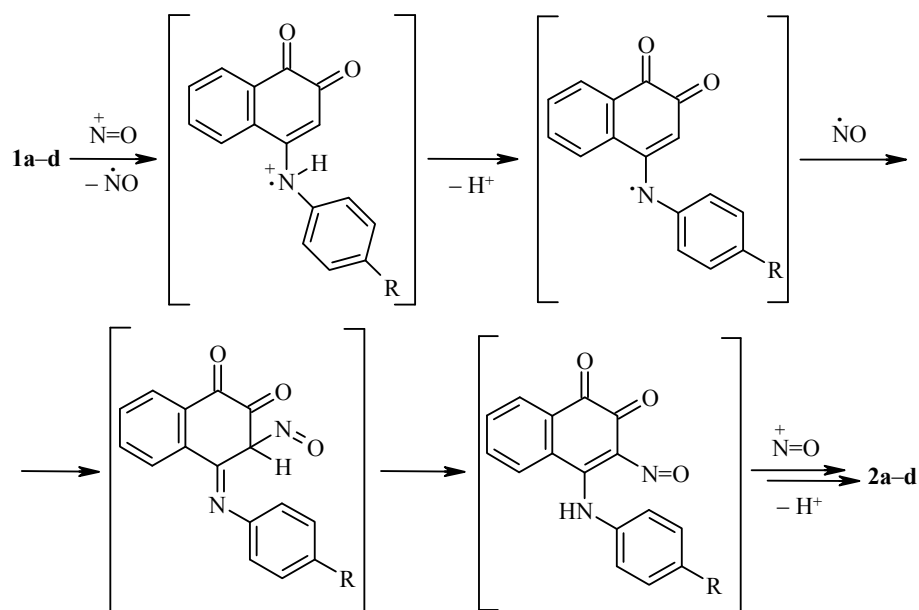


1, 2 a R = H, **b** R = Me, **c** R = Cl, **d** R = F

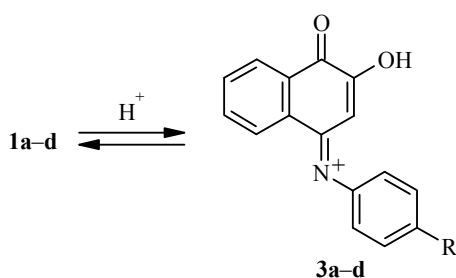
По-видимому, циклизация ариламинонафтохинонов **1a–d** в феназин-*N*-оксиды **2a–d** протекает по катион-радикальному механизму и может включать образование 4-ариламино-3-нитрозо-1,2-нафтохинонов [5]. Известно, что 2-нитрозодиариламины при действии нитрита натрия в соляной кислоте циклизуются в соответствующие феназин-*N*-оксиды [6–7].

Отметим, что обнаруженная нами циклизация протекает с высоким выходом феназин-*N*-оксидов **2a–d** лишь при использовании большого избытка нитрозилсерной кислоты. Это может свидетельствовать об участии в циклизации катиона нитрозония более чем в одной стадии. О радикальном механизме гетероциклизаций соединений **1a–d** в **2a–d** может свидетельствовать также примерно одинаковое время, необходимое для их полного протекания.

Характерно, что при многочасовой выдержке исходных ариламинонафтохинонов **1a–d** в 95% серной кислоте с избытком нитрозилсерной кислоты методом ТСХ обнаруживались лишь следы соединений **2a–d**. По-видимому, ариламинонафтохиноны **1a–d** в данных условиях существуют полностью в про-



тонированных формах. Известно, что соединения **1a-d** протонируются по карбонильной группе [8], образуя иммониевые катионы **3a-d**, не способные реагировать с катионом нитрозония по радикальному механизму.



Структура полученных *N*-оксидов бензо[*a*]феназин-5,6-дионов **2a-d** подтверждена физико-химическими методами. В ИК спектрах этих соединений обнаруживаются интенсивные полосы поглощения в области $1356\text{--}1404\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям *N*-оксидной группы, причём электроноакцепторные заместители смещают полосу поглощения в более высокочастотную область [9]. Характерно, что в масс-спектрах соединений **2a-d** присутствуют интенсивные пики ионов $[\text{M}-44]^+$. По-видимому, эти пики соответствуют элиминированию закиси азота из молекулярных ионов. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений **2a-d** (экспериментальная часть) подобны спектральным данным полициклических *o*-хиноидных гетероциклов [10].

Таким образом, нами разработан удобный синтетический подход к новой группе тетрациклических азиновых хиноидных гетероциклов. Полагаем, что полученная группа 7-оксидов бензо[*a*]феназин-5,6-дионов может быть использована в дальнейшем для их химических модификаций.

ИК спектры зарегистрированы на приборе Shimadzu IRAffinity-1 в таблетках KBr. УФ спектры зарегистрированы на приборе Evolution 300 (кюветы 10 мм) в ДМСО. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker DRX (500 и 125 МГц) в

DMCO-d₆, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Finnigan MAT 8200 (ЭУ, 70 эВ). Элементный анализ выполнен на приборе EURO EA 3000. Температуры плавления определены на микронагревательном столике Voetius. Ход реакций и чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (элюент толуол–ацетон, 10:1).

Исходные 4-ариламино-1,2-нафтохиноны **1a–d** получены по известной методике [11].

7-Оксид бензо[а]феназин-5,6-диона (2a). К раствору 1.25 г (5 ммоль) 4-фениламино-1,2-нафтохинона (**1a**) в 30 мл ледяной уксусной кислоты добавляют в течение 5 мин нитрозилсерную кислоту, приготовленную из 1.25 г (18 ммоль) нитрита натрия и 8 мл конц. серной кислоты. Реакционную смесь выдерживают при перемешивании при 15–20 °С в течение 1 ч, затем выливают при перемешивании в смесь из 200 мл воды и льда. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, высушивают. Выход 1.16 г (84%). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 284–285 °С (*o*-дихлорбензол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1363 (N–O), 1676 (C=O). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 324 (4.55). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.78 (1H, т, *J*=7.6, H-3); 7.90 (1H, т, *J*=7.0, H-10); 7.96 (1H, т, *J*=7.6, H-2); 8.05 (1H, т, *J*=7.0, H-9); 8.12 (1H, д, д, *J*=7.0, *J*=1.0, H-11); 8.24 (1H, д, д, *J*=7.6, *J*=1.3, H-1); 8.50 (1H, д, д, *J*=7.6, *J*=1.3, H-4) 8.82 (1H, д, д, *J*=7.0, *J*=0.9, H-8). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 119.8 (C-10); 126.9 (C-8); 128.6 (C-3); 130.7 (C-2); 131.8 (C-9); 132.3 (C-11a); 132.5 (C-11); 134.2 (C-12b); 134.6 (C-1); 134.9 (C-4a); 135.7 (C-4); 138.1 (C-7a); 143.8 (C-12a); 150.9 (C-6a); 171.6 (C-5); 177.8 (C-6). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 276 [M]⁺ (5), 262 (99), 232 (65), 76 (100). Найдено, %: C 69.72; H 2.83; N 10.06. C₁₆H₈N₂O₃. Вычислено, %: C 69.57; H 2.92; N 10.14.

7-Оксид 9-метилбензо[а]феназин-5,6-диона (2b). К раствору 2.63 г (10 ммоль) 4-(*n*-толиламино)-1,2-нафтохинона (**1b**) в 60 мл ледяной уксусной кислоты добавляют в течение 5 мин нитрозилсерную кислоту, приготовленную из 2.50 г (36 ммоль) нитрита натрия и 15 мл конц. серной кислоты. Реакционную смесь выдерживают при перемешивании при 15–20 °С в течение 1 ч, затем выливают при перемешивании в смесь из 200 мл воды и льда. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, высушивают. Выход 2.65 г (91%). Красные кристаллы. Т. пл. 248–250 °С (*o*-дихлорбензол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1356 (N–O), 1672 (C=O). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 316 (4.62). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.62 (3H, с, CH₃); 7.75 (1H, т, *J*=7.6, H-3); 7.87 (1H, д, д, *J*=8.5, *J*=2.0, H-10); 7.93 (1H, т, *J*=7.6, H-2); 8.10 (1H, д, д, *J*=7.6, *J*=1.0, H-1); 8.11 (1H, д, *J*=8.5, H-11); 8.28 (1H, с, H-8); 8.78 (1H, д, д, *J*=7.6, *J*=1.0, H-4). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 22.1 (CH₃); 118.6 (C-10); 126.7 (C-8); 128.6 (C-3); 130.4 (C-2); 132.1 (C-11a); 132.2 (C-11); 133.9 (C-12b); 135.0 (C-4a); 135.7 (C-1); 136.5 (C-4); 137.9 (C-7a); 142.3 (C-12a); 142.8 (C-9); 150.1 (C-6a); 171.1 (C-5); 177.8 (C-6). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 290 [M]⁺ (16), 246 (100), 89 (56), 76 (37). Найдено, %: C 69.85; H 3.35; N 9.54. C₁₇H₁₀N₂O₃. Вычислено, %: C 70.34; H 3.45; N 9.66.

7-Оксид 9-хлорбензо[а]феназин-5,6-диона (2c). К раствору 2.63 г (1 ммоль) 4-(*n*-хлорфениламино)-1,2-нафтохинона (**1c**) в 60 мл ледяной уксусной кислоты добавляют в течение 5 мин нитрозилсерную кислоту, приготовленную из 2.50 г (36 ммоль) нитрита натрия и 16 мл конц. серной кислоты. Реакционную смесь выдерживают при перемешивании при 15–20 °С в течение 6 ч, затем выливают при перемешивании в смесь из 200 мл воды и льда. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, высушивают. Выход 2.65 г (95%). Оранжевые кристаллы. Т. пл. 305–307 °С (*o*-дихлорбензол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1396 (N–O), 1674 (C=O). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 314 (4.63). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.79 (1H, т, *J*=7.7, H-3); 7.96 (1H, т, *J*=7.7, H-2); 8.09 (1H, д, д, *J*=8.9, *J*=2.4, H-10); 8.13 (1H, д, д, *J*=7.7, *J*=1.2, H-1); 8.27 (1H, д, *J*=8.9, H-11); 8.50 (1H, д, *J*=2.4, H-8); 8.81 (1H, д, *J*=7.7, H-4). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 119.1 (C-10); 126.9 (C-8); 128.7 (C-3); 132.3 (C-11a); 132.6 (C-11); 132.7 (C-2); 134.5 (C-9); 134.6 (C-4a); 135.0 (C-1); 135.8 (C-4); 136.4 (C-12b); 138.4 (C-7a); 142.6 (C-12a); 151.3 (C-6a); 171.4 (C-5); 177.5 (C-6). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 310 [M]⁺ (3), 266 (67), 238 (55), 76 (51), 75 (100), 50 (61), 32 (64). Найдено, %: C 61.71; H 2.22; N 8.98. C₁₆H₇ClN₂O₃. Вычислено, %: C 61.84; H 2.25; N 9.02.

7-Оксид 9-фторбензо[а]феназин-5,6-диона (2d). К раствору 1.35 г (5 ммоль) 4-(*n*-фторфениламино)-1,2-нафтохинона (**1d**) в 15 мл ледяной уксусной кислоты добавляют в течение 5 мин нитрозилсерную кислоту, приготовленную из 1.25 г (18 ммоль) нитрита натрия и 8 мл конц. серной кислоты. Реакционную смесь выдерживают при перемешивании при 15–20 °С в течение 1 ч, затем выливают при перемешивании в смесь из 200 мл воды и льда. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, высушивают. Выход 0.93 г (63%). Кристаллы кирпичного цвета. Т. пл. 276–277 °С (*o*-дихлорбензол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1404 (N–O), 1676 (C=O). УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 316 (4.61). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.77 (1H, т, *J* = 7.6, H-3); 7.96 (1H, т, *J* = 7.6, H-2); 8.00 (1H, м, H-10); 8.13 (1H, д, *J* = 7.6, H-1); 8.25 (1H, д, д, *J* = 9.1, *J* = 2.4, H-11); 8.34 (1H, д, д, *J* = 9.1, *J* = 2.4, H-8); 8.80 (1H, д, *J* = 7.6, H-4). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 105.0 (C-10); 105.2 (C-8); 126.8 (C-3); 128.7 (C-2); 132.3 (C-11a); 132.5 (C-11); 133.7 (C-1); 134.3 (C-12b); 134.7 (C-4a); 135.8 (C-4); 138.8 (C-7a); 141.1 (C-12a); 150.5 (C-6a); 162.5 (C-9); 171.5 (C-5); 177.6 (C-6). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 294 [M]⁺ (5), 250 (85), 222 (100), 94 (54), 75 (48). Найдено, %: C 65.48; H 2.41; N 9.49. C₁₆H₇FN₂O₃. Вычислено, %: C 65.31; H 2.38; N 9.52.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Химия синтетических красителей*, под ред. К. Венкатарамана, Химия, Ленинград, 1977, т. V, с. 35.
2. S.-T. Zhuo, C.-Y. Li, M.-H. Hu, S.-B. Chen, P.-F. Yao, S.-L. Huang, T.-M. Ou, J.-H. Tan, L.-K. An, D. Li, L.-Q. Gu, Z.-S. Huang, *Org. Biomol. Chem.*, **11**, 3989 (2013).
3. A. C. Komor, C. J. Schneider, A. G. Weidmann, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19223 (2012).
4. *Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей*, под ред. А. В. Ельцова, Химия, Ленинград, 1985, с. 159.
5. В. Г. Кошечко, А. Н. Иноземцев, В. Д. Походенко, *Журн. орган. химии*, **12**, 2608 (1981).
6. С. П. Титова, А. К. Аринич, М. В. Горелик, *Журн. орган. химии*, **22**, 1562 (1986).
7. Е. А. Бочарова, Л. М. Горностаев, Н. В. Геец, *Бутлеровские сообщения*, **26**, № 11, 61 (2011).
8. I. D. Biggs, J. M. Tedder, *Tetrahedron*, **34**, 1377 (1978).
9. Л. Беллами, *Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул*, Мир, Москва, 1971, с. 216.
10. St. Berger, A. Rieker, in *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*, S. Patai (Ed.), J. Wiley & Sons, New York, 1974, vol. 1, p. 176.
11. R. E. Harmon, L. M. Phipps, J. A. Howell, S. K. Gupta, *Tetrahedron*, **25**, 5807 (1969).

Л. М. Горностаев^{1*}, Т. А. Лященко², Е. В. Арнольд¹

¹ Красноярский государственный педагогический университет им. В. П. Астафьева,
ул. Ады Лебедевой, 89, Красноярск 660049, Россия
e-mail: gornostaev@kspu.ru

Поступило 7.07.2013
После доработки 19.11.2013

² Красноярский государственный медицинский университет им. проф. В. Ф. Войно-Ясенецкого,
ул. Партизана Железняка, 1, Красноярск 660021, Россия
e-mail: tatyana_xim@mail.ru