

В. І. Шупенюк, Ю. І. Дейчаківський, Т. М. Тарас, Л. Д. Болібрух¹, І. І. Губицька¹
ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”,
кафедра теоретичної і прикладної хімії
taras.tanya.if@gmail.com

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології

ПРО ОСОБЛИВОСТІ ДІАЗОТУВАННЯ АМІНОПОХІДНИХ 9,10-АНТРАХІНОНУ

© Шупенюк В. І., Дейчаківський Ю. І., Тарас Т. М., Болібрух Л. Д., Губицька І. І., 2017

Розглянуто проблеми діазотування 1- та 2-аміно-9,10-антрахінону. На підставі аналізу літературних джерел були підібрані зручні методики діазотування 1- та 2-аміно-9,10-антрахінону для проведення реакції N-азосполучення з метою синтезу триазенів на їх основі. Після проведення серії експериментальних досліджень запропоновано діазотування 1-аміно-9,10-антрахінону нітрозилсульфатною кислотою у середовищі концентрованої сульфатної кислоти, а 2-аміно-9,10-антрахінон натрій нітритом у середовищі льодяної оцтової та хлоридної кислот, що дає змогу кількісно синтезувати бажаний триазен.

Ключові слова: 1-аміно-9,10-антрахінон, 2-аміно-9,10-антрахінон, діазоній катіон, триазен.

V. I. Shypeneuk, Y. I. Dejchakivsky, T. M. Taras, L. D. Bolibrukh¹, I. I. Hubytska¹

ABOUT FEATURES OF THE DIAZOTIZATION OF AMINO DERIVATIVES OF 9,10-ANTHRAQUINONE

© Shypeneuk V. I., Dejchakivsky Y. I., Taras T. M., Bolibrukh L. D., Hubytska I. I., 2017

The convenient methods of diazotization of 1- and 2-amino-9,10-anthraquinone for conducting the reaction of N-azocoupling synthesis method based triazenes were chosen according to the literature analysis. The number of experimentals showed that investigations increase the level of desired triazen. After a series of experimental studies suggested diazotization of 1-amino-9,10-anthraquinone by nitrozylsulphuric acid in the environment of concentrated sulfuric acid and 2-amino-9,10-anthraquinone sodium nitrite in the environment of glacial acetic and hydrochloric acids, allowing quantitatively synthesize the desired triazen

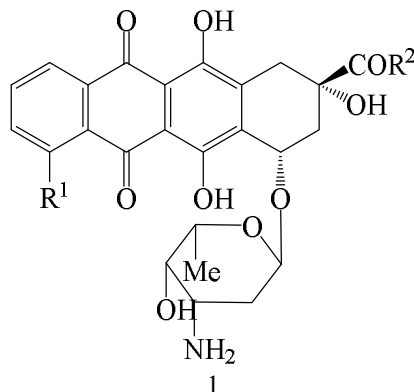
Key word: 1-amino-9,10-anthraquinone, 2-amino-9,10-anthraquinone, diazonium kationtriazene.

Постановка проблеми. Реакція діазотування відома доволі давно. У зв'язку із багатогранністю діазосполук, з можливістю їх використання як унікальних будівельних блоків в органічному синтезі, інтерес до хімії діазосполук з роками тільки зростає. Кожного року з'являються все нові публікації, що ілюструють підвищений інтерес науковців до цієї галузі органічної хімії та відкривають нові можливості у застосуванні діазосполук.

Реакція діазотування таких слабоосновних амінів, як амінопохідні 9,10-антрахінону, нас зацікавила з точки зору синтезу триазенів, – речовин, що утворюються під час реакції N-азосполучення діазосполук з амінами різної природи у умовах недостатньої кількості мінеральної кислоти.

Триазени – це сполуки, які можна розглядати як похідні неіснуючої основи $\text{NH}_2\text{-N=NH}$. Вони вперше були одержані П. Грісом у 1862 р. і з того часу спостерігається стійкий інтерес до цього класу сполук, насамперед через їхні унікальні властивості, які знайшли застосування у хімії барвників, в аналітичній хімії, як якірна група у твердофазному синтезі і, як свідчать публікації, у хіміотерапії онкологічних захворювань. Структури, що містять триазенову групу виявляють цитостатичний ефект завдяки здатності розпадатися з вивільненням молекули азоту та утворенням карбонієвого йону, який взаємодіє із нуклеофільним субстратом ДНК і в такий спосіб відбувається його алкілування. Утворення ковалентного зв'язку із нуклеїновими основами змінює просторову будову ДНК, блокуючи процеси транскрипції та реплікації.

Сьогодні існує клас антрациклінових антибіотиків загальної формули (1), які продукуються кількома культурами актиноміцетів і у своїй структурі містять антрахіноновий фрагмент.



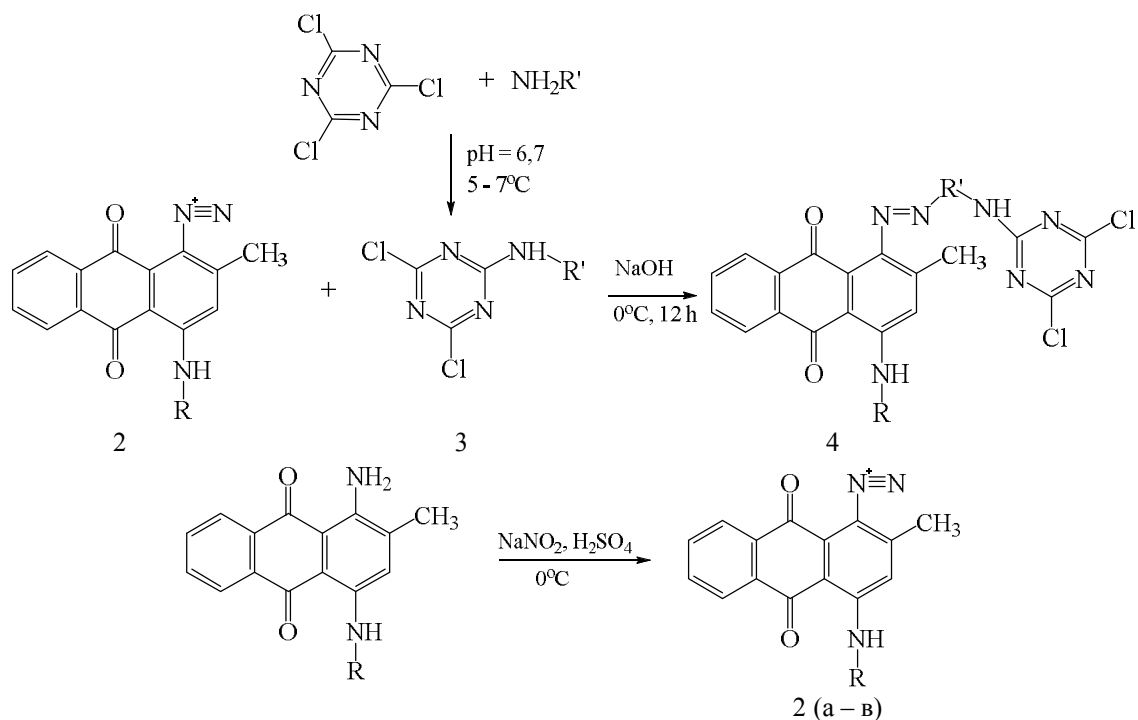
Окрім лінійних антрациклінів як вторинних метаболітів бактерій і грибів, у природі представлені ангулярні бенз [a] антрацени. Незалежно від структури скелета, ці антибіотики мають антрахіноновий фрагмент і виявляють, окрім антибактеріальної активності, протипухлинну, що широко застосовується для лікування злоякісних новоутворень [1]. Механізм їхньої дії зумовлений електроноакцепторними властивостями антрахіноїдної системи, що здатна утворювати комплекси з переносом заряду з пуриновими та піримидиновими основами ДНК. Ще однією цікавою властивістю площинної антрахінонової системи є інтерколяція – здатність розміщатися між парами основ ДНК, що знижує її ступінь скручуваності та припиняється її реплікація.

З огляду на вищесказане, нас зацікавила можливість поєднання подібних механізмів протипухлинної активності в одній молекулі за допомогою комбінації триазенової групи і антрахінонового фрагмента, а саме: шляхом синтезу триазенів антрахінонового ряду, що, на нашу думку, було б цікаво як з практичного, так і з теоретичного погляду.

Аналіз попередніх досліджень. Реакція діазотування амінів є однією із складних реакцій органічної хімії. Діазосполуки нестійкі і їх складно виділяти. Переважно діазотування полягає у обробці аміну, який розчинений у мінеральній кислоті нітритами лужних металів за низьких температур, проте кожна реакція діазотування має свої особливості.

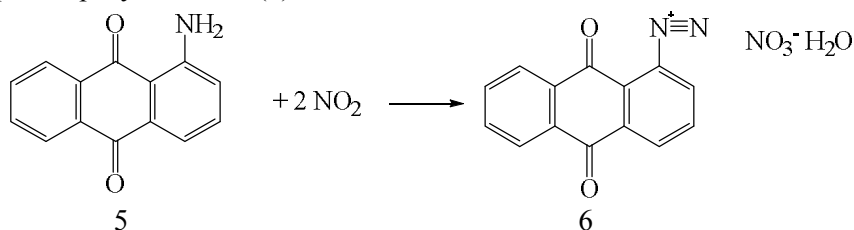
Реакція діазотування 1-аміно-9,10-антрахінону не є особливо утруднена. На першій стадії відбувається N-нітрозування первинного ароматичного аміну, проте через низьку основність аміноантрахінон діазотують у середовищі концентрованої сульфатної кислоти натрій нітритом або нітрозилсульфатною кислотою за підвищеної температури.

Е. Яїлдіз, Т. Сетінкол та О. Серіндаг [2] запропонували синтез барвників (4), які виступають як ліганди у реакціях комплексоутворення та містять активну монохлортриазинову групу і антрахіноновий фрагмент і які можуть застосовуватись в оптичних носіях інформації. З цією метою вони синтезували барвник (2) реакцією азосполучення похідного триазину (3) з діазокомпонентом (2). Діазокомпоненту (2) одержували діазотуванням 1-аміно-4-(2'-амінобензенсульфоніл)-2-метилантрахінону (а), 1-аміно-4-(аміно-р-(β-сульфоетилсульфоніл)-2-метилантрахінон (б) і 1-аміно-4-(5'-амінонафтален-3'-сульфоніл)-2-метилантрахінон (в) у водному середовищі в присутності сульфатної кислоти за температури 0 °С, додаючи по краплях водний розчин натрій нітриту.



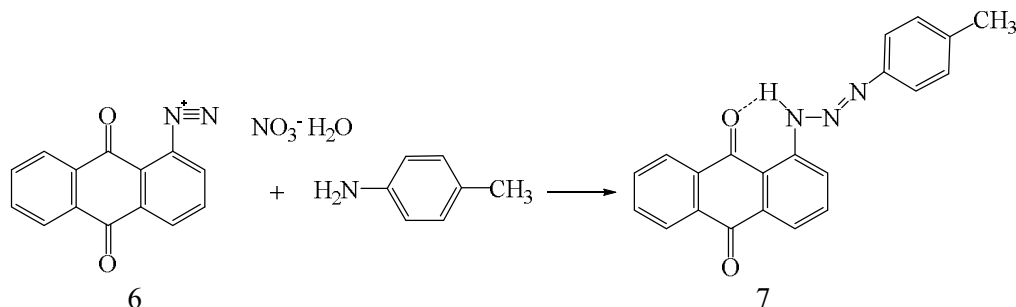
У [3] Е. Ялдіз із співробітниками показали, що синтезовані металокомплекси на основі барвників (4) виявляють біологічну активність.

Г. Каупп, А. Геррманн і Дж. Шмеуерс [4] досліджували механізм твердофазного діазотування твердих амінів газоподібними NO_2 , NO і NOCl . у реакції використовували технічний твердий 1-аміноантрахінон (5), який у реакції діазотування газоподібним NO_2 призводив до кількісного виходу моногідрат нітрату діазонію (6).



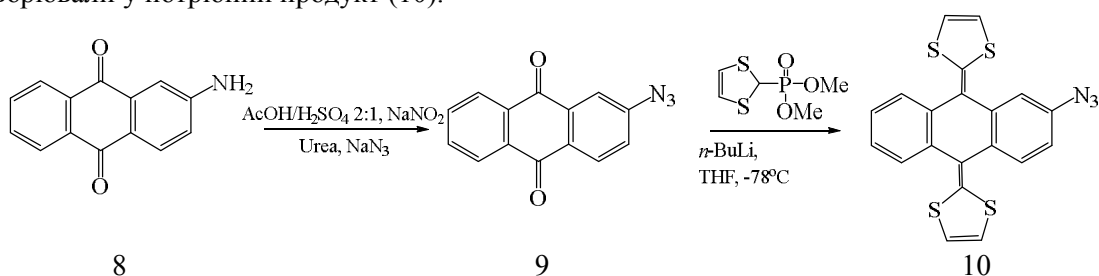
Твердий 1-аміноантрахінон (5) обробляли газоподібним NO_2 під тиском 0,7 бар протягом трьох годин за кімнатної температури, періодично струшуючи колбу з реакційною масою. Отже, був отриманий діазопродукт (6) з майже 100 %-м виходом.

В аналогічних твердофазних умовах був синтезований триазен (7). Необхідний амін та гідрат нітрату діазонію (6) були подрібнені в агатовій ступці та перенесені до пробірки, яку обробляли ультразвуком за температури 20–25 °С протягом 6 год. Виділяли одержаний триазен (7) розтиранням твердої реакційної суміші з 0,1 н NaOH , фільтрували, промивали водою та сушили.

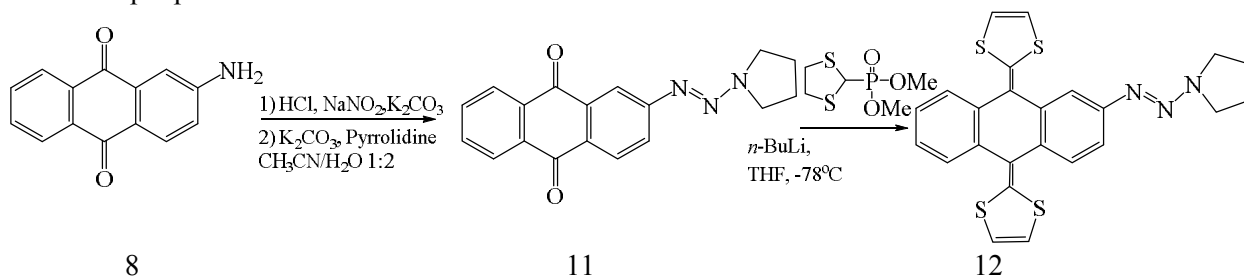


Х. Іден, Ф.-Г. Фонтейн та Ж.-Ф. Морін [5] намагались синтезувати супрамолекулярну структуру модифікацією поверхні фулерену C_{60} і C_{70} тетратіофульваленом (ТТФ), що був синтезований на основі 2-аміно-9,10-антрахінону (8). Для модифікації фулерену автори синтезували

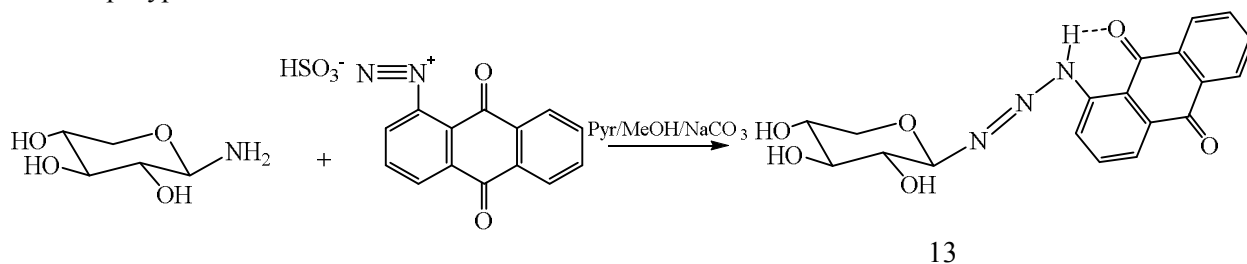
азидовмісну супрамолекулярну субодиницю, використовуючи тетратіофульвален (10), який одержували діазотуванням 2-аміно-антрахінону (8) натрій нітритом у суміші оцтової і сульфатної кислот у співвідношенні 2:1 та проміжну сіль діазонію обробляли натрій азидом у присутності сечовини. Одержаний в таким спосіб азид (9) в умовах реакції Віттіга-Хорнера-Еммонса перетворювали у потрібний продукт (10).



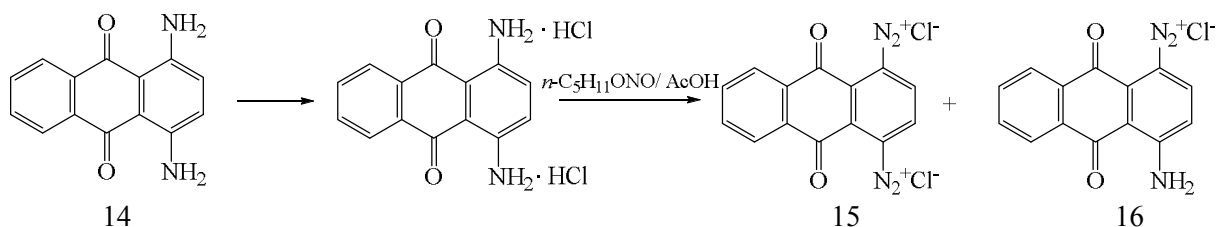
Оскільки продукт (10) одержували з низьким виходом, то наступним кроком було підібрати умови з більшим виходом продукту реакції. Для цього 2-аміноантрахінон (8) діазотували натрій нітритом у присутності хлоридної кислоти та калію карбонату і формували триазен (11). До піролідону, що розчинений у суміші ацетонітрилу та води у співвідношенні 1:2, додавали хлорид діазоній катіону. Триазен (11) виділяли і перетворювали у похідне (12) реакцією Віттіга-Хорнера-Еммонса.



М. Уінг і Дж. С. Джочім [6] намагались синтезувати стабільні глікозилтриазени, що містять антрахіноновий фрагмент (13). Для цього синтезу вони використовували гідросульфат 9,10-діоксо-9,10-дигідро-1-антрацендіазонію, який синтезували за класичною методикою, використовуючи якдіазотуючий агент нітрозилсульфатну кислоту. Триазен (13) отримували реакцією N-азосполучення з β -D-кілопіранозиламіном у суміші піридин-метанол 2:1 у присутності натрій карбонату за температури $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

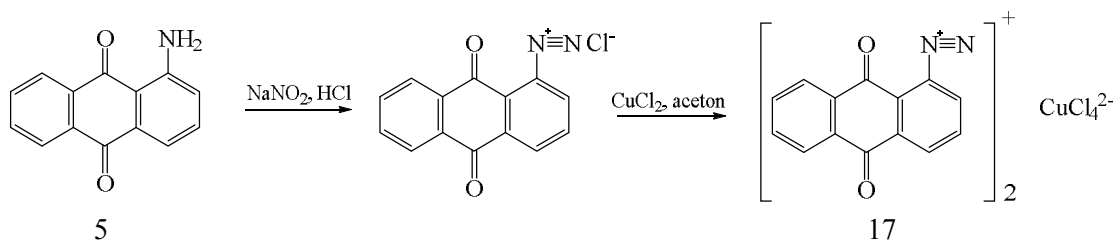


К. У. Лоу, І. В. Тарнавський та С. Каплан [7] досліджували методи синтезу азопігментів на основі амінопохідних 9,10-антрахінону. Як напівпродукти для синтезу пігментів вони використовували діазотовані 1,5-, 2,6- та 2,7-діаміноантрахінони. Перелічені похідні антрахінону діазотували нітрозилсульфатною кислотою у середовищі сульфатної кислоти. Продукт одержували зі значним виходом. У разі необхідності більш м'якого діазотування, тобто у разі, коли потрібно було продіазотувати тільки одну аміногрупу, вони використовували н-амілонітрит. 1,4-діаміно-антрахінон (14) суспендували у льодяній оцтовій кислоті і додавали протягом двох годин свіжоприготовлений н-амілонітрит за кімнатної температури, після чого продукт (16) був виділений фільтруванням. Під час реакції утворюється продукт (15) з кількістю приблизно 20%. Його відділяли від 4-аміно-антрахінон-1-діазоній хлориду (16) екстрагуванням діетиловим естером.



М. Куллапере із співробітниками [8] досліджували можливість використання антрахінондіазоній катіону для модифікації поверхні вугільного електрода електрохімічним відновленням. Для цих досліджень вони синтезували 9,10-діоксо-9,10-дигідро-1-антрацен-і 2-діазоній катіони діазотуванням 1- або 2-аміноантрахінон. Діазотування проводили трет-бутилнітратом у ацетонітрилі у присутності 0,1 М тетрабутиламоній тетрафторборату.

І зрозуміло, неможливо оминати класичну реакцію Меєрвейна, у якій арилдіазонієві солі у вигляді хлоркупратів розкладаються купрокаталітично з утворенням різних заміщених похідних. М. Д. Обушак із співробітниками [9] описує одержання хлоркупрату 9,10-діоксо-9,10-дигідро-1-антрацендіазонію (17), який використовували для одержання продуктів хлорарилування в умовах реакції Меєрвейна. Автори діазотували 1-аміно-9,10-антрахінон (5) у суміші оцтової і хлоридної кислот водним розчином натрій нітриту. Одержаний в такий спосіб діазорозчин під час охолодження доливали до насиченого в ацетоні розчину $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Осад відфільтровували, промивали етиловим спиртом і сушили.

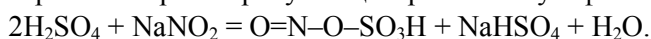


Мета роботи – підібрати зручну методика діазотування різних похідних антрахінону для проведення реакції N-азосполучення для одержання триазенів.

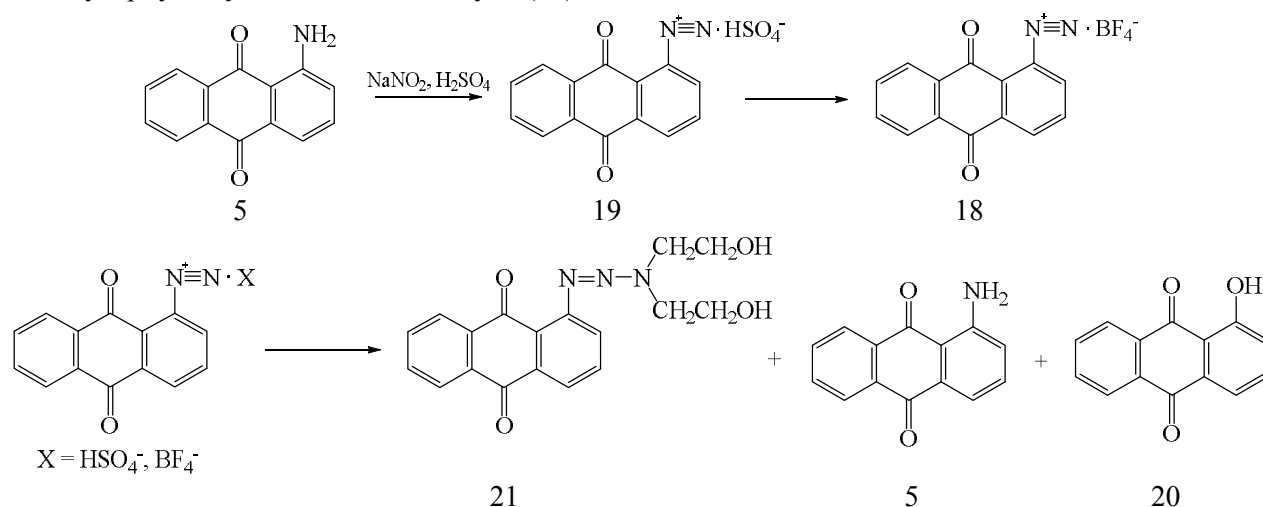
Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. Для досягнення поставленої мети ми обрали 1- та 2-аміно-9,10-антрахінон. Для кожної із наведених сполук була підібрана своя методика діазотування, яка давала б продукт, який можна було б зручно використовувати у реакції N-азосполучення. Ефективність підбраної методики діазотування перевіряли реакцію N-азосполучення з діетаноламіном.

Аміногрупа в аміноантрахінонах виявляє низьку основність через спряження електронної пари нітрогену з ароматичним ядром і електроноакцепторним впливом карбонільної групи.

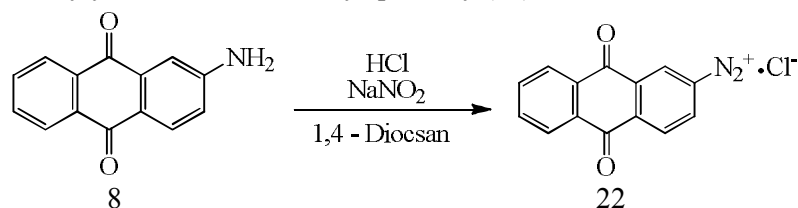
Спочатку переосаджений із концентрованої сульфатної кислоти 1-аміно-9,10-антрахінон (5) діазотували водним розчином натрій нітриту за температури 10°C і виділяли у вигляді тетрафлуорборатної солі. Реакція проходить із кількісним виходом тетрафлуорборату 9,10-діоксо-9,10-дигідро-1-антрацендіазонію (18), який можна перекристалізувати із води, проте через низьку розчинність цієї солі під час реакції сполучення утворювалась суміш продуктів, які складно було розділити. Мас-спектр триазену (10), утвореного такою сіллю, містить суміш молекулярних та ізотопних йонів з числами m/z, які складно ідентифікувати. Серед ідентифікованих є молекулярні йони, які відповідають молекулярним масам бажаного триазену (18) (~ 35%), 1-аміно-9,10-антрахінону (5) (~ 20%) та 1-гідрокси-9,10-антрахінону (20) (~ 15%). Для діазотування 2-аміно-9,10-антрахінону (8) ми використали жорсткіші умови, а саме: до розчину нітрозилсульфатної кислоти у концентрованій сульфатній кислоті додавали під час інтенсивного перемішування протягом двох годин 1-аміноантрахінон (5) за температури 60°C . Першою стадією процесу є реакція нітрузування ароматичного аміну. Нітрузуючим агентом була нітрозилсульфатна кислота, яка утворюється під час обробки натрій нітриту концентрованою сульфатною кислотою:



Нітрозилсульфатна кислота легко виділяє нітрозоній катіон NO^+ , який є найактивнішою електрофільною частинкою в реакції діазотування. Гідросульфат 9,10-діоксо-9,10-дигідро-1-антрацендіазонію (19) виділяли виливанням реакційної маси у лід і подальшою фільтрацією. Продукт одержали з високим виходом і достатньо чистим для подальшої реакції. До водного розчину діетаноламіну під час перемішування додавали водний розчин гідросульфату 9,10-діоксо-9,10-дигідро-1-антрацендіазонію (19) і реакційну масу витримували одну годину. Бажаний триазен (21) виділяли з реакційної маси фільтруванням. Одержаний продукт був порівняно чистим з виходом 90 %. Аналіз спектра ЯМР ^1H утвореного триазену (21) ілюструє зсуви у ділянці 8.10–8.25 м ($2\text{H}^{5,8}$), 7.91 – 8.00 м ($2\text{H}^{6,7}$), які характерні для 1-заміщеного 9,10-антрахінону, а у ділянках 3.77 – 3.94 т (2H , NCH_2), 3.20 т (2H , OCH_2) і 4.84 ш. с. (1H , CH_2OH) спостерігаються зсуви, що відповідають фрагменту діетаноламіну, який є у складі молекули. В мас-спектрі сполуки присутні молекулярний йон $[\text{M}]^+$ з m/z 340 помітної інтенсивності, що дає змогу надійно встановити молекулярну масу синтезованої сполуки (21).

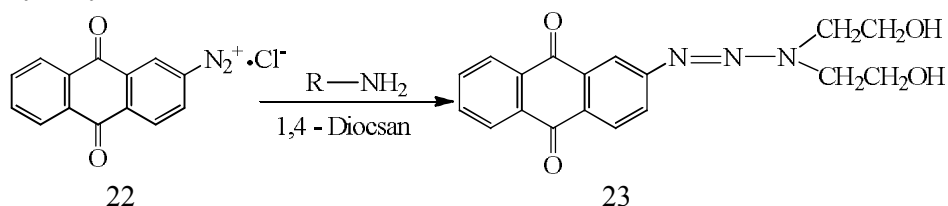


Під час діазотування у наведених вище умовах 2-аміно-9,10-антрахінон утворював суміш продуктів невизначеного складу. Константа основності 2-аміно-9,10-антрахінону становить 15,1, а для 1-аміно-9,10-антрахінону – 16,1, що вказує на те, що для успішного діазотування 2-аміно-9,10-антрахінону краще використовувати середовище з нижчим значенням кислотності. Відповідно, доцільною є заміна у реакції діазотування середовища концентрованої сульфатної кислоти на систему з меншою кислотністю, можливо, з проведенням реакції у водному або безводному середовищі. Для одержання 9,10-діоксо-9,10-дигідро-2-антрацендіазоній катіону (22) опрацьовано різні методики діазотування. За однією із методик діазотування проводили натрій нітритом у 1,4-діоксані. Для цього у хімічну склянку на 200 мл поміщали 1 ммоль 2-аміноантрахінону (8) та розчиняли у 40 мл 1,4-діоксану, суспензію нагрівали до температури 40–60 $^{\circ}\text{C}$ та перемішували протягом 10 хв. До утвореного розчину під час перемішування приливали 1 мл концентрованої хлоридної кислоти та порціями додавали 2 ммоль натрійнітриту протягом 15 хв. Після цього реакційну масу перемішували 30–45 хв. Діазотування проводили за кімнатної температури. Утворену суспензію аналізували за допомогою проби на витік з H -кислотою та використовували у разі позитивного аналізу у такій стадії синтезу триазену (23):



Реакцію сполучення проводили з діетаноламіном, як розчинник використовували діоксан. До розчину діетаноламіну у діоксані приливали розчин діазонієвої солі антрахінону (22) і

перемішували протягом однієї години. Триазен (23), що утворився, виділяли виливанням реакційної маси у льодяну воду:



Аналіз хромато-мас-спектра одержаної сполуки (23) показав, що вихід бажаного триазену коливається у межах 42–54 %. В спектрі є інтенсивний пік молекулярного йона $[M+1]^+$ з m/z 340. А ЯМР ^1H спектр очищеного перекристалізацією із ацетону продукту реакції підтверджує утворення бажаного триазену (23). Так, у спектрі присутні сигнали 3.77 с (2H, CH_2), 3.94 с (2H, CH_2), 4.84 д (2H, OH, J 22.4 Гц), що свідчать про наявність у структурі діетанольного фрагмента та ароматичні сигнали 7.58 д (1H, H^2J 7.7 Гц), 7.75 т (1H, H^3J 7.7 Гц), 7.85 т (2H, $\text{H}^{6,7}\text{J}$ 7.7 Гц), 8.04 д (1H, H^4J 7.7 Гц), 8.14 д (2H, $\text{H}^{5,8}\text{J}$ 8 Гц), 8.11 д (1H, H^1J 7.7 Гц), 7.8 т (1H, H^3J 7.7 Гц), 7.88 т (2H, $\text{H}^{6,7}\text{J}$ 7.7 Гц), 8.19 д (1H, H^4J 7.7 Гц), 8.26 д (2H, $\text{H}^{5,8}\text{J}$ 8 Гц), які чітко описують будову 2-заміщеного 9,10-антрахінону.

Наступним кроком було використання для діазотування суміші льодяної оцтової і хлоридної кислот. Реакція відбувається із кількісним виходом, діазокатіон знаходився у реакційній масі, що є доволі зручним для подальшої реакції. Утворення триазену проводили аналогічно до попередньої методики. Аналіз хромато-мас-спектра показав, що вихід бажаного триазену піднімався до 80 %, а спектр ЯМР ^1H збігався із описаним вище спектром триазену (23).

Експериментальна частина. Спектри ЯМР ^1H знімали на ЯМР-спектрометрі високого розрішення Varian “Mercury” (400 МГц) у DMSO- d_6 , внутрішній стандарт ТМС. Хімічні зсуви 1H виражені у шкалі щодо ТМС, інтегральні інтенсивності сигналів відповідають зробленим віднесенням. Контроль за перебігом реакцій та індивідуальність речовин здійснювали за допомогою ТШХ на пластинках “SilufolUV-254”, елюент толуол : ацетон (9 : 1). Елементний аналіз сполук виконували на стандартному лабораторному обладнанні для мікроаналізу. Вихідні речовини, допоміжні сполуки та розчинники, які були використані у роботі, отримували та очищали за стандартними методиками.

Тетрафлуороборат 1-(9,10-діоксо-9,10-дигідро-1-антраценіл)-діазонію (18).

1-Аміноантрахінон 11,8 г (0,5 моль) розчиняємо у 50 г концентрованої сульфатної кислоти, обережно підігриваючи розчин і перемішуючи. До отриманого розчину додаємо 30 г льоду. Після переосадження з кислоти до отриманої пасти додаємо 100 мл 40 % борфтористоводневої кислоти. Суспензію, що після цього утворилася, діазотуємо за температури 35–40 °С 40 %-м водним розчином натрій нітриту (\approx 7 г). Після закінчення діазотування реакційну масу охолоджуємо до 2–4 °С, фільтруємо, осад, що випав (борфлуорид 9,10-діоксо-9,10-дигідро-1-антрацендіазонію), двічі промиваємо 50 мл ефіру і висушуємо на повітрі. Отримуємо 15,5 г світло-коричневого кристалічного порошку. Речовина також містить непродіазотований 1-аміноантрахінон кількістю \approx 9 %. Сирий продукт перекристалізуємо з води. Вихід діазонію становить 87,5 % від теоретичного.

Гідросульфат 1-(9,10-діоксо-9,10-дигідро-1-антраценіл)-діазонію (19).

У водяну баню поміщаємо круглодонну тригорлу колбу на 100 мл зі зворотним холодильником, мішалкою, термометром. Завантажуємо 22 мл конц. H_2SO_4 і під час перемішування додаємо порціями 3,6 г NaNO_2 із такою швидкістю, щоб температура не піднімалась вище за 20 °С. Нагриваємо до 90 °С і залишаємо за цієї температури на 1 год, потім охолоджуємо до 50 °С і додаємо невеликими порціями протягом 1–2 год 10,5 г (0,5 моль) 1-аміноантрахінону, приливаємо 6 мл конц. H_2SO_4 , нагриваємо до 60 °С і витримуємо реакційну масу 2 год. Відбираємо пробу у кінці реакції. Реакцію вважають завершеною, якщо 1 – 2 краплі реакційної суміші у 10 мл води утворюють жовтий розчин, а не червоно-коричневий. У протилежному випадку розчин витримуємо ще одну годину. У разі досягнення позитивного результату масу охолоджуємо до 20 °С.

У баню для охолодження із сумішшю льоду і кухонною сіллю поміщаємо склянку на 250 мл із мішалкою, крапельною лійкою, термометром і закріплюємо її у кільці. Завантажуємо 46 мл льодяної води і під час розмішування та охолодження додаємо розчин гідросульфату 9,10-діоксо-9,10-дигідро-1-антрацендіазонію із такою швидкістю, щоб температура не піднімалась вище 5 °С. Тривалість виділення – 1–2 год. Реакційну масу витримуємо 30 хв, осад відфільтровуємо на лійці Бюхнера, ретельно відгискаємо, промиваємо 10 мл 30 %-го розчину NaCl.

Хлорид 2-(9,10-діоксо-9,10-дигідро-2-антраценіл)-діазонію (22).

Методика 1. У хімічну склянку на 200 мл поміщаємо 2,2 г (1 ммоль) 2-аміноантрахінону та розчиняємо його у 40 мл 1,4-діоксану. Після прилиття 1,4-діоксану суспензію нагріваємо до 40–60 °С та перемішуємо протягом 10 хв. Після закінчення перемішування суспензію відфільтровуємо. На фільтрувальному папері залишається чистий 2-аміноантрахінон, який не розчинився у 1,4-діоксані.

До утвореного фільтрату під час перемішування приливаємо 1 мл концентрованої хлоридної кислоти та перемішуємо розчин протягом 5 хв. Після цього починаємо порціями додавати 2 ммоль натрійнітриду протягом 15 хв. Далі реакційну масу перемішують 30 – 45 хв. Діазотування проводимо за кімнатної температури.

Утворену суспензію аналізуємо за допомогою проби на витік з Н-кислотою та використовуємо її у подальшій стадії синтезу триазену.

Методика 2. 2.23 г (0,1 моль) 2-Аміно-9,10-антрахінону змішували з 100 мл льодяної оцтової кислоти і нагрівали до кипіння. В охолоджену суміш доливали 100 мл конц. хлоридної кислоти і діазотували водним розчином 0,7 г натрій нітриду за температури 0 – 5 °С та витримували протягом однієї години. Одержаний в такий спосіб розчин хлориду 2-(9,10-діоксо-9,10-дигідро-2-антраценіл)-діазонію використовували без виділення для одержання триазену.

2-[3,3-діетил)-1-триаз-1-ен-1-іл]-антрацен-9,10-діон (23).

До розчину 5 ммоль діетаноламіну у 5 мл діоксану додаємо під час перемішування суспензію 2,5 ммоль хлориду 2-(9,10-діоксо-9,10-дигідро-2-антраценіл) діазонію у 10 мл діоксану. Підтримуємо кисле середовище розчином оцтової кислоти (рН = 3). Після 20 хв перемішування рН реакційної маси підіймаємо до 8 розчином натрій гідроксиду, утворений осад фільтруємо, промиваємо водою, спиртом, сушимо. Отриманий триазен перекресталізуємо з толуолу. Т. пл. 163 °С. Спектр ЯМР Н¹, δ, м. д.: 1.87 с (2Н, СН₂), 3.53 с (2Н, СН₂), 4.02 д (2Н, ОН, J 22.4 Гц), 8.11 д (1Н, Н¹J 7.7 Гц), 7.8 т (1Н, Н³J 7.7 Гц), 7.88 т (2Н, Н^{6,7}J 7.7 Гц), 8.19 д (1Н, Н⁴J 7.7 Гц), 8.26 д (2Н, Н, ^{5,8}J 8 Гц). Знайдено: %С 62.90, Н 4,74; N 12,05. Обраховано: % С 63.72, Н 5,01, N 12,39.

1-[3,3-діетил)-1-триаз-1-ен-1-іл]-антрацен-9,10-діон (21).

До розчину 5 ммоль аміну у 5 мл води додаємо під час перемішування розчин 2,5 ммоль гідросульфату 1-(9,10-діоксо-9,10-дигідро-1-антраценіл)-діазонію у 10 мл води. Підтримуємо кисле середовище розчином оцтової кислоти (рН = 3 – 4). Після 20 хв перемішування рН реакційної маси підіймаємо до 8 розчином натрій гідроксиду і додаємо 20 мл холодної дистильованої води, утворений осад фільтруємо, промиваємо водою, спиртом, сушимо. Отримані сполуки перекресталізуємо з піридину, гексану чи толуолу. ¹Н-ЯМР (DMSO-d₆)δ, м. д.: 3.77 с (2Н, СН₂), 3.94 с (2Н, СН₂), 4.84 д (2Н, ОН, J 22.4 Гц), 7.58 д (1Н, Н²J 7.7 Гц), 7.75 т (1Н, Н³J 7.7 Гц), 7.85 т (2Н, Н^{6,7}J 7.7 Гц), 8.04 д (1Н, Н⁴J 7.7 Гц), 8.14 д (2Н, Н, ^{5,8}J 8 Гц). Знайдено: % С 61.90, Н 5,40; N 11,45. Обраховано: % С 63.72, Н 5,01, N 12,39.

Висновки. На основі пошуку та серії експериментальних досліджень були запропоновані методики, що дають змогу одержувати діазоній катіон реакцією діазотування 1- та 2-аміно-9,10-антрахінону. Діазокатіон, одержаний за запропонованими методиками, кількісно вступає у реакцію N-азосполучення з утворенням триазенів.

1. Лінсон В. В. *Химия природных низкомолекулярных соединений: учеб. пособ.* / В. В. Лунсон. – Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина. – 2013. – 344 с. 2. E. Yildiz, T. Cetinkol, O. Serindag *Synthesis and Characterization of Mono- and Dinuclear Metal Complexes with Novel Azo Compounds and their*

dyeing Properties // SynthReactInorgMetOrgNano- MetChem., – 2010. – Vol. 40,– No. 1. – P. 19–26.

3. E. Yildiz, M. Keles, A. Kaya, S. Dincer *Mononuclear Fe (III), Cr (III), Co (II) Metal Complexes Based on Azo-Anthraquinone Moieties: Synthesis, Characterizations and Antibacterial Activities // Chem Sci Trans.* – 2013. – Vol. 2. – No 2. – P. 547–555.

4. G. Kaupp, A. Herrmann, J. Schmeyers *Waste-Free Chemistry of Diazonium Salt and Benign Separation of Coupling Products in Solid Salt Reactions // Chem. Eur. J.* – 2002. – Vol. 8. – No 6. – P. 1395–1406.

5. H. Iden, F.-G. Fontaine, J.-F. Morin *Synthesis and complexation study of new ExTTF-based hosts for fullerenes // Org. Biomol. Chem.* – 2014. – Vol. 12. – P. 4117–4123.

6. M. Weng, J. C. Jochims *Preparation of Glycosyltriazenes // J. Prakt. Chem.* – 2000. – Vol. 342. – No 6. – P. 530–536.

7. K.-Y. Law, I. W. Tarnawskyj, S. Kaplan *Azo pigments and their intermediates. A reinvestigation of the tetrazotization of 1,4-diaminoanthraquinone // Can. J. Chem.* – 1991. – Vol. 69. – PP. 1183–1188.

8. M. Kullapere, L.-M. Seinberg, U. Maeorg, G. Maia, D. J. Schiffrin, K. Tammeveski *Electroreduction of oxygen on glassy carbon electrodes modified with in situ generated anthraquinone diazonium cations // Electrochimica Acta.* – 2009. – Vol. 54. – P. 196–1069.

9. Обушак Н. Д. *1-Аминоантрахинонилдиазоний тетрафторборат (II) и его дediazonирование / Н. Д. Обушак, М. Б. Ляхович, Н. С. Федорович, Н. И. Ганущак // ЖОрХ.* – 1997. – Т. 33, Вып. 3. – С. 392 – 394.