

УДК 547.831

СИНТЕЗ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ 3*H*-НАФТО[1,2,3-*de*]ХИНОЛИН-2,7-ДИОНОВ© 2022 г. С. А. Черненко¹, А. Л. Шацаускас², А. С. Костюченко², А. С. Фисюк^{1,*}

Поступило 30.06.2022 г.

После доработки 19.10.2022 г.

Принято к публикации 27.10.2022 г.

Разработан способ получения 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов, основанный на реакции *N*-(9,10-антрахинон-1-ил)хлорацетамида с *p*-толуолсульфинатом натрия. Установлено, что нуклеофильное замещение тозильной группы на азотистые и кислородные нуклеофилы протекает в мягких условиях. Реакцией этих соединений с аминами, фенолом, гидроксидом натрия, азидом натрия получены соответствующие 1-замещенные 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы.

Ключевые слова: антрахинон, реакция Кэмпса, внутримолекулярная циклизация, нуклеофильное замещение

DOI: 10.31857/S2686953522700145

Ализарин и его производные являются структурной основой для большого количества красителей, пигментов и аналитических реагентов [1, 2]. К числу таких соединений относятся 1-амино-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы, используемые как люминесцентные хемосенсоры для определения фторид- и ацетат-анионов [3], катионов Hg²⁺ [4], Ni²⁺ [5], Cu²⁺ [5, 6], а также флуоресцентных пигментов для окрашивания полимеров [7]. В их ряду найдены вещества, обладающие противовирусной активностью [8], являющиеся ингибиторами киназы 1, регулирующей сигнал апоптоза (ASK1) [9]. В структуру 1-амино-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-диона встроен фрагмент 3-аминопиридин-2(1*H*)-она, производные которого используются как красители в иммуноферментном анализе [10], для гистохимического окрашивания тканей [11], в синтезе более сложных соединений [12, 13], проявляют антиоксидантную активность [10].

Для получения 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов хорошо зарекомендовали себя два подхода: первый из них (а) основан на реакции Кэмпса [14–19], второй (б) – на нуклеофильном замещении галогена, нитрогруппы или сульфогруппы в положении 1 (схема 1) [3, 20–22]. Как правило, такие реакции протекают при длительном нагревании с невысокими выходами.

Замещение галогена на тозильную группу в соединениях **1a–c** ранее не исследовалось. Мы изучили взаимодействие *N*-(9,10-антрахинон-1-ил)хлорацетамидов **1a–c** с *p*-толуолсульфинатом натрия при нагревании в ДМФА. Оказалось, что промежуточно образующиеся тозилацетамиды **2a–c** в условиях реакции подвергаются циклизации в ранее неизвестные сульфоны – 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы **3a–c**, с выходами 80–92% (схема 2). Аналогично протекает взаимодействие *p*-толуолсульфината натрия с *N*-(3-оксоалкенил)хлорацетамидами [23, 24].

Связь C–S в сульфонах, как правило, устойчива к действию нуклеофилов. Однако, в нашем случае, замещение тозильной группы на гидроксил, азидогруппу или амин в соединениях **3a–c** протекает очень легко (схема 3).

Большинство 1-замещенных 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов образуются при комнатной температуре. Реакция сульфона **3c** с NaN₃ заканчивается через час при пониженной температуре (0–5°C) с образованием азида **13c**, который при нагревании в толуоле превращается в 9-гексил-1,9-дигидробензо[3, 4]изоиндоло[1,7,6-*cde*]хинолин-5,10-дион **14c** (схема 3). В то время как замещение хлора, нитро- или сульфогруппы, как правило, требует нагревания [20–22, 25] (схема 1). Несколько труднее, при нагревании, протекает реакция соединений **3a–c** с анилином, морфолином и фенолом (схема 3). Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии (табл. 2, 3).

¹ФГАОУ ВО “Омский государственный технический университет”, 644050 Омск, Россия

²ФГАОУ ВО “Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского”, 644077 Омск, Россия

*E-mail: fisjuk@chemotsu.ru

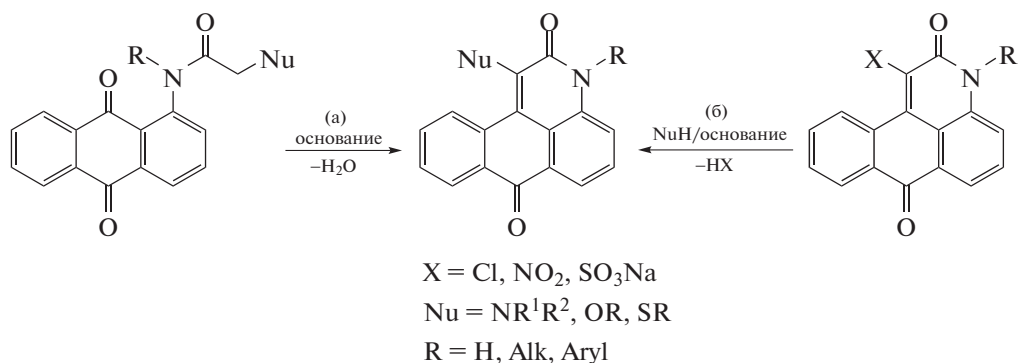


Схема 1. Известные подходы к синтезу 1-замещенных 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов.

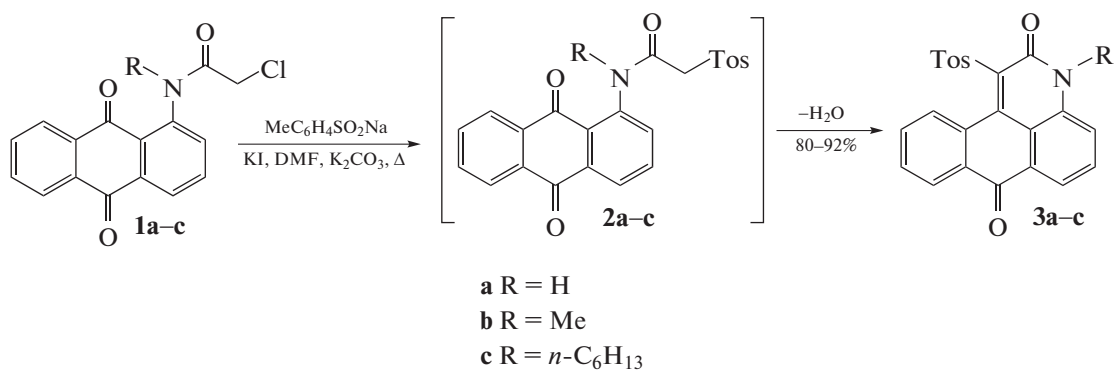


Схема 2. Синтез сульфонов 3а-с.

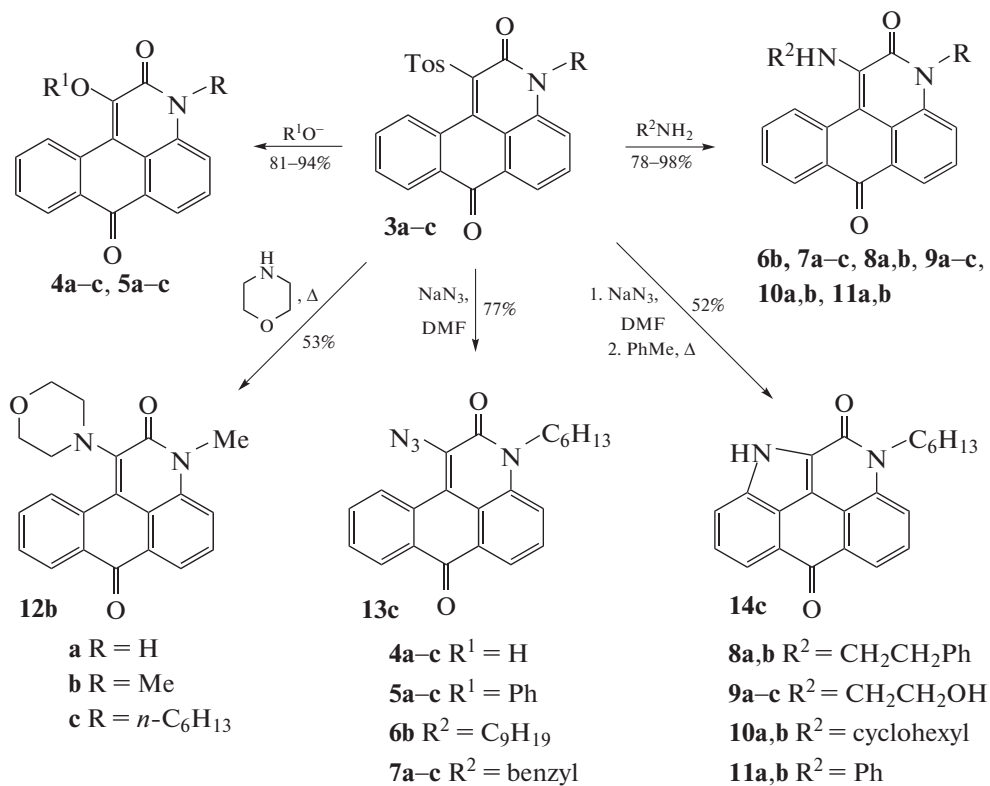


Схема 3. Получение соединений 4–14.

Таблица 1. Условия реакции, температура плавления и выходы соединений 3–14

Продукт	Реагенты	Растворитель, (мл)	T, °C	Время, ч	Выход, %	T _{пл.} , °C	
						Найдено	Литературные данные
3a	MeC ₆ H ₄ SO ₂ Na	DMFA (30)	35	13	80	>250	–
3b		DMFA (15)	120	1	92	>250	–
3c		DMFA (35)	90	2	85	234–236	–
4a	NaOH	DMCO (1.5)	25	16	82	>250	–
4b		DMFA (1.5)		5	81	>250	299–300 [20]
4c		DMCO (1.5)		16	89	184–186	–
5a	C ₆ H ₅ OH, K ₂ CO ₃ (1 : 1)	DMCO (1.5)	60	15	89	>250	196–198 [16]
5b				11	94	>250	–
5c				10	90	>250	–
6b	<i>n</i> -C ₉ H ₁₉ NH ₂		20–25	16	78	87–88	–
7a	BnNH ₂		20–25	16	86	>250	280–283 [15]
7b				16	96	209–211	–
7c				48	97	110–111	–
8a	PhCH ₂ CH ₂ NH ₂		20–25	16	93	225–226	–
8b				16	97	203–205	–
9a	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂		20–25	16	79	>250	–
9b				16	94	196–198	–
9c				72	98	109–110	–
10a	C ₆ H ₁₁ NH ₂ · · 0.5H ₂ CO ₃	DMCO (1.5)	20–25	48	74	>250	275–276 [22]
10b				48	83	179–181	176–178 [22]
11a	PhNH ₂		95	20	68	>250	279–280 [22]
11b				13	75	>250	281–281.5 [22]
12b	O(CH ₂ CH ₂) ₂ NH		85	7	53	195–197	–
13c	NaN ₃	DMFA (1.5)	0–5	1	77	118–120	–
14c					52	>250	–

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры записаны на спектрометре Infracalum FT-801 (Россия) в таблетках KBr.

Спектры ¹H и ¹³C ЯМР записаны на спектрометре Bruker AVANCE Instrument (Германия) на частотах 400 и 100 МГц для ядер ¹H и ¹³C соответственно. Все спектры ¹³C ЯМР записаны в режиме *J*-модуляции.

Элементный анализ проведен на приборе Carlo Erba 1106 CHN (Италия). Температуры плавления всех твердых веществ определены на приборе Reach devices RD-MP (США). Протекающие реакции и чистоту полученных продуктов контролировали при помощи метода тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Sorbfil UV-254, которые проявляли УФ-светом (254, 365 нм). Все реагенты и растворители имеют аналитическую чистоту (Sigma-Aldrich Chemical Co).

N-(9,10-антрахинон-1-ил)хлорацетамиды **1a–c** получены по ранее описанной методике [15].

Общая методика получения соединений 1-тозил-3Н-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов 3a–c. Раствор 13.0 ммоль *N*-(9,10-антрахинон-1-ил)хлорацетамида **1a–c**, 4.633 г (26.0 ммоль) *p*-толуолсульфината натрия, 0.166 г (1 ммоль) KI перемешивали при нагревании в течение времени, указанного в табл. 1, реакционную смесь выливали в воду, осадок отфильтровывали, промывали водой, горячим этилацетатом, а затем сушили. Получены чистые продукты **3a–c**.

Общая методика получения соединений 4a–c, 5a–c, 10a,b, 13c. Раствор 0.25 ммоль сульфена **3a–c** и 0.5 ммоль соответствующего реагента перемешивали в растворителе при указанных в табл. 1 условиях. В случае соединений **5a–c**, в реакционную смесь добавляли 69 мг (0.5 ммоль) поташа. По окончании реакции массу выливали в воду,

Таблица 2. Данные ИК-спектроскопии и элементного анализа соединений **3–14**

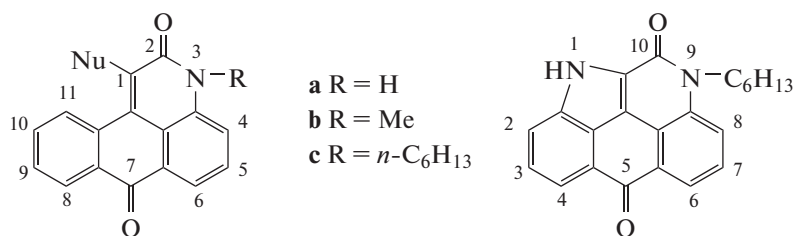
Соединение	Волновое число, см ⁻¹			Элементный анализ						
	C=O	NC=O	OH, (N ₃)	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %		
				C	H	N		C	H	N
3a	1648		—	68.88	3.73	3.45	C ₂₃ H ₁₅ NO ₄ S	68.82	3.77	3.49
3b	1640	1662	—	69.45	4.07	3.33	C ₂₄ H ₁₇ NO ₄ S	69.38	4.12	3.37
3c	1643	1673	—	71.66	5.57	2.29	C ₂₉ H ₂₇ NO ₄ S	71.73	5.60	2.28
4a	1646	1666	3290	72.88	3.46	5.35	C ₁₆ H ₉ NO ₃	73.00	3.45	5.32
4b	1624	1655	3294	73.72	3.98	5.02	C ₁₇ H ₁₁ NO ₃	73.64	4.00	5.05
4c	1625	1650	3215	76.14	6.06	4.05	C ₂₂ H ₂₁ NO ₃	76.06	6.09	4.03
5a	1651	1657	—	77.98	3.84	4.15	C ₂₂ H ₁₃ NO ₃	77.87	3.86	4.13
5b	1656		—	78.07	4.31	3.94	C ₂₃ H ₁₅ NO ₃	78.17	4.28	3.96
5c	1644	1657	—	79.50	5.91	3.32	C ₂₈ H ₂₅ NO ₃	79.41	5.95	3.31
6b	1627	1645	—	77.51	7.55	6.93	C ₂₆ H ₃₀ N ₂ O ₂	77.58	7.51	6.96
7a	1648		—	78.29	4.60	7.93	C ₂₃ H ₁₆ N ₂ O ₂	78.38	4.58	7.95
7b	1631	1643	—	78.78	4.94	7.68	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂	78.67	4.95	7.65
7c	1622	1644	—	79.67	6.49	6.39	C ₂₉ H ₂₈ N ₂ O ₂	79.79	6.46	6.42
8a	1649	1655	—	78.80	4.94	7.63	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂	78.67	4.95	7.65
8b	1634	1642	—	79.04	5.32	7.32	C ₂₅ H ₂₀ N ₂ O ₂	78.93	5.30	7.36
9a	1638	1658	3316	70.49	4.59	9.20	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₃	70.58	4.61	9.15
9b	1633		3314	71.14	5.05	8.78	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₃	71.26	5.00	8.74
9c	1645		3335	73.94	6.74	7.13	C ₂₄ H ₂₆ N ₂ O ₃	73.82	6.71	7.17
10a	1647		—	76.60	5.87	8.16	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	76.72	5.85	8.13
10b	1632	1646	—	77.19	6.21	7.80	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₂	77.07	6.19	7.82
11a	1658		—	78.21	4.18	8.22	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₂	78.09	4.17	8.28
11b	1642		—	78.47	4.61	7.90	C ₂₃ H ₁₆ N ₂ O ₂	78.39	4.58	7.95
12b	1644		—	72.69	5.27	8.13	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₃	72.82	5.24	8.09
13c	1644	1656	(2114)	71.07	5.39	15.00	C ₂₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	70.95	5.41	15.04
14c	1631	1650	—	76.83	5.87	8.08	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂	76.72	5.85	8.13

образующийся осадок отфильтровывали, промывали водой. Полученные соединения очищали колоночной хроматографией на силикагеле **5b,c**, **10b**, **13c** (элюент CHCl₃), **10a** (элюент EtOH : CHCl₃ = 1 : 20), труднорастворимые продукты **4a–c**, **5a** промывали горячим этилацетатом и высушивали.

*Общая методика получения соединений **6b**, **7a–c**, **8a,b**, **9a–c**, **11a,b**, **12b**.* Смесь 0.25 ммоль сульфона **3a–c** и 1.5 мл амина перемешивали при условиях, указанных в табл. 1. По окончании реакции массу выливали в 2М раствор HCl, выпавшие осадки **7–12** отфильтровывали, промывали водой, сушили на фильтре. Соединение **6b** экстрагировали из водного раствора этилацетатом (3 × 10 мл), экстракт промывали раствором соды, а затем водой.

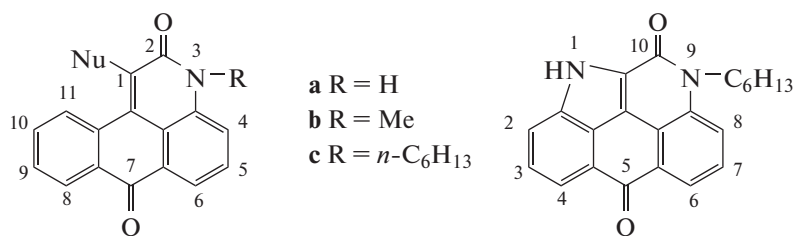
Раствор продукта в этилацетате упаривали досуха. Соединения **6b**, **11b**, **12a,b** дополнительно очищали колоночной хроматографией на силикагеле: **6b** (элюент AcOEt : C₆H₆ = 1 : 8), **11a** (элюент AcOEt : CCl₄ = 1 : 2), **11b** (элюент CHCl₃), **12b** (элюент AcOEt : CHCl₃ = 1 : 10)

*Получение 9-гексил-1,9-дигидробензо[3,4]изоиндол[1,7,6-cde]хинолин-5,10-диона **14c**.* Из 121 мг (0.25 ммоль) соединения **3c** и 17 мг (0.26 ммоль) NaN₃ получали азид **13c**, который без очистки колоночной хроматографией помещали в колбу, содержащую 15 мл толуола и кипятили 1 ч. Осадок отфильтровывали. Получено 45 мг (выход 52%) соединения **14c**.

Таблица 3. Данные ЯМР-спектроскопии соединений **3–14**: химические сдвиги (δ , м. д.) и константы спин-спинового взаимодействия (J , Гц) в растворе CDCl_3 или $\text{DMCO}-d_6$ 

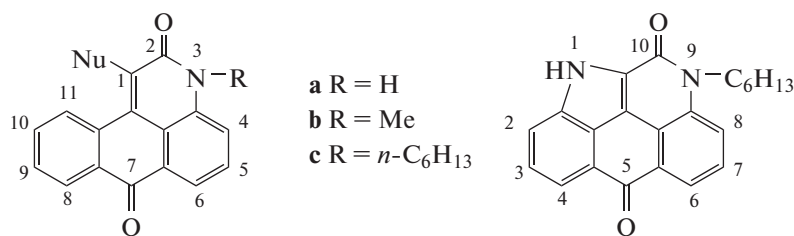
Соед.	¹ H ЯМР	¹³ C ЯМР	Р-ритель
3a	2.35 (с, 3H, CH ₃), 7.28 (д, 2H, ³ J 7.70, MeC ₆ H ₄), 7.56 (д, 1H, ³ J 7.83, H-4), 7.73 (д, 2H, ³ J 7.70, MeC ₆ H ₄), 7.79–7.87 (м, 3H, H-5,10,9), 8.00 (д, 1H, ³ J 7.04, H-6), 8.21 (м, 1H, H-11), 8.41 (м, 1H, H-8), 12.38 (с, 1H, CONH)	21.0, 116.6, 120.9, 122.4, 126.6, 128.3, 128.5, 128.8, 131.2, 131.3, 131.7, 131.8, 132.7, 133.0, 134.8, 137.9, 138.6, 143.7, 144.7, 157.3, 182.7	(CD ₃) ₂ SO
3b	2.37 (с, 3H, CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂), 3.55 (с, 3H, CH ₃), 7.30 (2H, д, ³ J 7.92, MeC ₆ H ₄ SO ₂), 7.77 (д, 2H, ³ J 7.92, MeC ₆ H ₄), 7.82–7.95 (м, 4H, H-5,4,10,9), 8.12 (д, 1H, H-6), 8.24 (м, 1H, H-11), 8.46 (м, 1H, H-8)	21.1, 29.9, 117.8, 120.8, 122.6, 126.5, 128.3, 128.6, 129.0, 131.0, 131.3, 131.6, 131.8, 132.8, 133.1, 134.8, 138.7, 138.8, 143.7, 156.8, 182.4	
3c	0.79 (т, 3H, ³ J 6.46, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.05–1.13 (м, 6H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.35–1.42 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 2.32 (с, 3H, CH ₃), 4.12 (т, 2H, ³ J 6.94, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 7.26 (д, 2H, ³ J 8.22, MeC ₆ H ₄ SO ₂), 7.71 (д, 2H, ³ J 8.22, MeC ₆ H ₄ SO ₂), 7.84–7.94 (м, 4H, H-5,4,10,9), 8.06 (д, 1H, ³ J 7.04, H-6), 8.18–8.20 (м, 1H, H-11), 8.37–8.39 (м, 1H, H-8)	13.9, 21.0, 21.8, 25.4, 27.1, 30.9, 41.9, 117.8, 120.5, 122.6, 126.5, 128.3, 128.8, 128.9, 130.8, 131.2, 131.5, 131.9, 132.8, 133.1, 134.8, 137.8, 138.6, 143.3, 143.6, 156.7, 182.2	
4a	3.59 (уш. с, 1H, OH), 7.59–7.68 (м, 3H, H-5,4,9), 7.83–7.87 (м, 1H, H-10), 8.13 (д, 1H, ³ J 7.04, H-6), 8.38 (д, 1H, ³ J 7.43, H-11), 9.22 (д, 1H, ³ J 8.02, H-8), 12.46 (уш. с, 1H, CONH)	109.6, 118.7, 119.9, 121.9, 126.4, 127.0, 126.9, 128.2, 128.9, 130.3, 131.9, 133.2, 133.6, 147.6, 157.9, 181.4	
4b	3.09 (уш. с, 1H, OH), 3.87 (с, 3H, CH ₃), 7.64–7.74 (м, 2H, H-5,4), 7.85–7.92 (м, 2H, H-9,10), 7.80–7.96 (м, 2H, H-10,11), 8.24 (д, 1H, ³ J 7.48, H-6), 8.40 (д, 1H, ³ J 7.70, H-11), 9.22 (д, 1H, ³ J 8.14, H-8)	30.2, 108.7, 119.2, 119.3, 122.2, 126.5, 126.7, 127.21, 128.1, 128.9, 130.0, 133.1, 133.2, 133.3, 146.34, 157.78, 181.8	
4c	0.92 (м, 3H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.31–1.43(м, 4H, CH ₃ C ₅ H ₁₀); 1.46–1.53(м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.78–1.86(м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 4.39 (д, 2H, ³ J 7.73, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 7.57–7.64 (м, 3H, H-5,4,9), 7.74–7.78 (м, 1H, H-10), 8.31–8.33 (д. д, 1H, ³ J 5.87, ⁴ J 2.35, H-6), 8.46 (д, 1H, ³ J 7.83, H-14), 8.87 (уш. с, 1H, OH), 9.05 (д, 1H, ³ J 8.22, H-8)	13.9, 22.5, 26.6, 27.7, 31.4, 44.2, 110.1, 118.8, 120.2, 124.0, 127.2, 127.7, 128.8, 128.9, 129.6, 130.8, 132.2, 133.3, 133.6, 144.4, 158.7, 182.4	CDCl ₃
5a	7.07–7.08 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.31–7.34 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.66–7.76 (м, 4H, H-4,5,9,10), 8.08 (д, 1H, ³ J 7.24, H-6), 8.33 (д, 1H, ³ J 7.24, H-11), 8.79(д, 1H, ³ J 8.02, H-8), 12.56 (с, 1H, CONH)	115.6, 117.0, 120.7, 122.08, 122.8, 125.3, 127.7, 127.8, 129.0, 129.6, 129.7, 130.6, 131.3, 132.0, 134.3, 135.5, 143.9, 155.9, 157.0, 181.5	(CD ₃) ₂ SO

Таблица 3. Продолжение



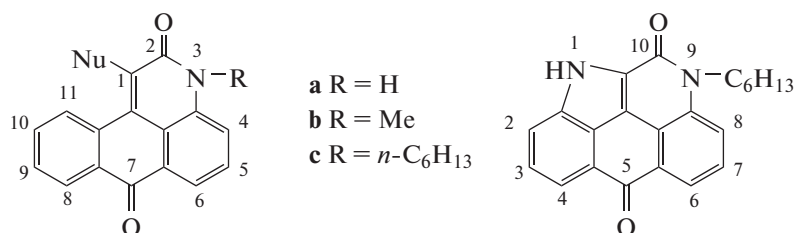
Соед.	¹ H ЯМР	¹³ C ЯМР	Р-ритель
5b	3.75 (с, 1H, CH ₃), 7.05–7.10 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.30–7.36 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.67–7.97 (м, 4H, H-4,5,9,10), 8.21–8.24 (м, 1H, H-6), 8.37 (дд, 1H, ³ J 7.83, ⁴ J 1.57, H-11), 8.84 (дд, 1H, ³ J 8.22, ⁴ J 2.93, H-8)	29.9, 115.4, 117.3, 119.6, 121.9, 122.3, 123.8, 127.1, 127.9, 128.7, 129.1, 129.2, 130.0, 130.9, 131.5, 133.6, 136.3, 142.8, 155.7, 156.4, 181.2	
5c	0.89 (т, 3H, ³ J–6.91, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.27–1.38 (м, 4H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.41–1.48 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.75–1.83 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 4.37 (т, 2H, ³ J 7.81, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 7.06–7.13 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.32–7.36 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.61–7.80 (м, 4H, H-4,5,9,10), 8.39 (д, 1H, ³ J 7.43, H-6), 8.52 (дд, 1H, ³ J 7.53, ⁴ J 1.66, H-11), 8.98 (д, 1H, ³ J 8.02, H-8)	13.9, 22.5, 26.6, 27.7, 31.4, 43.5, 115.9, 118.7, 119.0, 123.3, 125.0, 128.1, 129.4, 129.7, 129.8, 130.3, 131.6, 132.4, 134.2, 135.7, 143.7, 156.2, 157.4, 182.5	CDCl ₃
6b	0.84 (т, 3H, ³ J 6.94, CH ₃ C ₈ H ₁₆), 1.17–1.24 (м, 12H, CH ₃ C ₈ H ₁₆), 1.51–1.58 (м, 2H, CH ₃ C ₈ H ₁₆), 2.96–3.01 (м, 2H, CH ₃ C ₈ H ₁₆), 3.86 (с, 3H, CH ₃), 6.22 (т, 1H, ³ J 5.38, NH), 7.45–7.59 (м, 3H, H-4,5,9), 7.69–7.73 (м, 1H, H-10), 8.03 (д, 1H, ³ J 8.02, H-6), 8.29 (дд, 1H, ³ J 7.24, ⁴ J 1.17, H-11), 8.41 (дд, 1H, ³ J 7.92, ⁴ J 1.08, H-8)	14.0, 22.5, 26.6, 29.1, 29.1, 29.3, 30.6, 30.7, 31.7, 49.4, 107.8, 117.8, 121.6, 123.0, 125.5, 127.3, 127.8, 128.0, 131.5, 132.0, 133.2, 134.5, 139.0, 160.7, 183.2	CDCl ₃
7a	4.28 (д, 2H, ³ J 6.26, CH ₂), 6.99–7.19 (м, 5H, C ₆ H ₅ , NH), 7.08–7.19 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.09 (т, 1H, ³ J 6.36, NH), 7.51–7.62 (м, 3H, H-4,5,9), 7.85–7.89 (м, 1H, H-9), 8.01–8.03 (дд, 1H, ³ J 7.53, ⁴ J 1.27, H-6), 8.15 (д, 1H, ³ J 7.63, H-11), 8.28 (дд, 1H, ³ J 7.92, ⁴ J 1.27, H-8); 12.41 (с, 1H, CONH)	51.3, 108.3, 119.3, 119.9, 121.5, 125.7, 126.7, 126.8, 127.3, 127.4, 127.5, 127.8, 128.3, 130.9, 131.8, 132.5, 134.2, 138.6, 139.0, 160.0, 181.9	(CD ₃) ₂ SO
7b	3.77 (с, 3H, CH ₃), 4.06 (д, 2H, CH ₂), 6.45 (т, 1H, ³ J 5.67, NH), 7.03–7.05 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.10–7.18 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.41–7.49 (м, 3H, H-4,5,9), 7.62–7.66 (м, 1H, H-10), 8.10 (д, 1H, ³ J 8.02, H-6), 8.19 (дд, 1H, ³ J 6.85, ⁴ J 1.96, H-11), 8.33 (дд, 1H, ³ J 8.02, ⁴ J 1.37, H-8)	30.73, 53.10, 109.07, 117.91, 121.32, 123.01, 125.88, 127.44, 127.5, 127.6, 127.7, 127.9, 128.1, 128.3, 128.7, 131.6, 132.3, 133.4, 134.4, 138.07, 138.5, 160.6, 183.1	
7c	0.91 (т, 3H, ³ J 6.65, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.36–1.37 (м, 4H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.47–1.51 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.79–1.86 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 4.19 (уш. с, 2H, CH ₂ C ₆ H ₅), 4.43 (т, 2H, ³ J 7.53, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 6.58 (уш. с, 1H, NH), 7.15–7.17 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.21–7.29 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.52–7.60 (м, 3H, H-4,5,9), 7.75 (т, 1H, ³ J 7.43, H-10), 8.26 (д, 1H, ³ J 8.02, H-6), 8.32 (д, 1H, ³ J 6.06, H-11), 8.45 (д, 1H, ³ J 7.63, H-8)	14.0, 22.5, 26.7, 27.7, 31.5, 43.7, 53.1, 109.2, 118.0, 121.6, 123.0, 125.9, 127.4, 127.7, 127.7, 128.0, 128.4, 128.7, 131.7, 132.3, 132.5, 134.5, 138.1, 138.6, 160.2, 183.3	CDCl ₃
8a	2.82 (т, 2H, ³ J 6.75, C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ NH), 3.35 (м, 2H, C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ NH), 6.17 (т, 1H, ³ J 6.06, NH), 7.10–7.15 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.19–7.22 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.50–7.63 (м, 3H, H-4,5,9), 7.67–7.72 (м, 1H, H-10), 8.08 (д, 1H, ³ J 8.02, H-6), 8.30 (дд, 1H, ³ J 7.34, ⁴ J 1.27, H-11), 8.42 (дд, 1H, ³ J 7.92, ⁴ J 1.27, H-8), 12.42 (с, 1H, CONH)	37.0, 49.8, 111.3, 119.9, 120.6, 123.3, 126.0, 126.5, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.5, 128.8, 131.3, 131.8, 132.3, 134.0, 138.0, 138.6, 161.8, 183.0	

Таблица 3. Продолжение



Соед.	¹ H ЯМР	¹³ C ЯМР	Р-ритель
8b	2.79 (т, 2H, ³ J 6.93, C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ NH), 3.31–3.36 (м, 2H, C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ NH), 3.85 (с, 3H, CH ₃), 6.32 (т, 1H, ³ J 5.92, NH), 7.03–7.10 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.15–7.19 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.49–7.53 (м, 1H, H-9), 7.55–7.57 (м, 2H, H-4,5), 7.67–7.71 (м, 1H, H-10), 8.10 (дд, 1H, ³ J 8.12, ⁴ J 0.51, H-6), 8.31 (м, 1H, H-11), 8.42 (дд, 1H, ³ J 7.92, ⁴ J 1.27, H-8)	30.6, 37.1, 50.1, 108.7, 117.8, 121.4, 123.0, 125.7, 126.4, 127.4, 127.5, 127.7, 128.0, 128.4, 128.7, 131.5, 132.2, 133.4, 134.4, 138.0, 138.7, 160.7, 183.2	
9a	3.05–3.06 (м, 2H, NHCH ₂ CH ₂ OH), 3.46–3.47 (м, 2H, NHCH ₂ CH ₂ OH), 4.83 (т, 1H, ³ J 4.60, OH), 6.92 (т, 1H ³ J 5.38, NH), 7.51–7.62 (м, 3H, H-4,9,10), 7.84 (м, 1H, H-5), 8.01 (д, 1H, ³ J 8.02, H-6), 8.05 (д, 1H, ³ J 7.43, H-11), 8.28 (д, 1H, ³ J 7.82, H-8), 12.42 (с, 1H, CONH)	51.2, 60.0, 106.6, 119.2, 120.3, 121.5, 125.4, 126.7, 126.7, 127.1, 127.7, 130.8, 131.7, 132.3, 134.2, 140.3, 159.9, 181.9	
9b	3.02–3.03 (м, 2H, NHCH ₂ CH ₂ OH), 3.43–3.47 (м, 2H, NHCH ₂ CH ₂ OH), 3.81 (с, 3H, CH ₃), 4.80 (т, 1H, ³ J 5.18, OH), 6.99 (т, 1H, ³ J 5.48, NH), 7.53–7.61 (м, 2H, H-9,10), 7.81–7.85 (м, 2H, H-4,5), 7.95 (дд, 1H, ³ J 7.83, H-6), 8.11 (дд, 1H, ³ J 7.63, ⁴ J 0.98, H-11), 8.26 (дд, 1H, ³ J 7.82, ⁴ J 1.17, H-8)	30.5, 51.2, 59.9, 105.4, 118.8, 121.1, 121.9, 125.4, 126.5, 126.7, 127.1, 127.7, 130.5, 132.4, 133.0, 134.1, 139.5, 159.6, 181.9	(CD ₃) ₂ SO
9c	0.84 (т, 3H, ³ J 6.85, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.24–1.33 (м, 4H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.38–1.41 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.65–1.72 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 3.02 (уш. с, 2H, NHCH ₂ CH ₂ OH), 3.43–3.47 (м, 2H, NHCH ₂ CH ₂ OH), 4.39 (т, 2H, ³ J 7.53, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 4.82 (т, 1H, ³ J 4.70, OH), 7.00 (уш. с, 1H, NH), 7.53–7.57 (м, 1H, H-9), 7.59–7.63 (м, 1H, H-10), 7.81–7.87 (м, 2H, H-4,5), 7.97 (д, 1H, ³ J 8.02, H-6), 8.13 (д, 1H, ³ J 7.63, H-11), 8.26 (д, 1H, ³ J 8.02, H-8)	13.9, 22.0, 26.0, 27.2, 30.9, 42.8, 51.2, 59.9, 105.5, 118.8, 121.3, 121.9, 125.5, 126.5, 127.1, 127.1, 127.7, 130.5, 132.0, 132.4, 134.2, 139.4, 159.3, 182.0	
10a	0.99–1.81 (м, 10H, C ₆ H ₁₁), 3.28 (м, 1H, C ₆ H ₁₁), 5.97 (д, 1H, ³ J 10.55, NH), 7.51–7.60 (м, 2H, H-9,5), 7.68–7.72 (м, 2H, H-4,10), 8.30 (дд, 1H, ³ J 7.63, ⁴ J 0.98, H-6), 8.35 (д, ³ J 8.02, 1H, H-11) 8.40 (дд, 1H, ³ J 8.02, ⁴ J 1.37, H-8), 12.34 (уш. с, 1H, CONH)	24.7, 25.5, 33.5, 55.5, 112.6, 120.0, 120.5, 123.4, 126.2, 127.5, 127.7, 127.9, 128.1, 131.4, 131.8, 132.1, 134.3, 137.6, 162.3, 183.1	CDCl ₃
10b	0.94–1.89 (м, 10H, C ₆ H ₁₁), 3.31–3.40 (м, 1H, C ₆ H ₁₁), 3.86 (с, CH ₃), 6.13 (д, 1H, ³ J 10.17, NH), 7.49–7.60 (м, 3H, H-4,5,9), 7.68 (м, 1H, H-10), 8.30 (д, 1H, ³ J 7.04, H-6), 8.35 (д, 1H, ³ J 8.35, H-11), 8.42 (д, 1H, ³ J 7.82, H-8)	24.6, 25.5, 30.8, 33.3, 55.2, 110.0, 117.9, 121.3, 123.0, 125.8, 127.3, 127.6, 127.7, 128.1, 131.5, 132.0, 133.5, 134.6, 137.5, 161.1, 183.2	
11a	6.75–6.84 (м, 3H, C ₆ H ₅), 7.00 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.28–7.31 (м, 1H, H-9), 7.39–7.42 (м, 1H, H-5), 7.60–7.67 (м, 2H, H-10,4), 7.82 (д, 1H, ³ J 8.22, H-6), 8.06 (д, 1H, ³ J 7.24, H-11), 8.19 (д, 1H, ³ J 7.83, H-8), 8.97 (с, 1H, NH), 12.58 (с, 1H, CONH)	112.9, 118.0, 119.4, 119.8, 121.8, 122.0, 126.5, 126.9, 127.3, 127.8, 128.1, 128.5, 130.6, 131.6, 132.0, 132.8, 132.9, 140.5, 160.1, 182.2	(CD ₃) ₂ SO

Таблица 3. Продолжение



Соед.	¹ H ЯМР	¹³ C ЯМР	Р-ритель
11b	3.88 (с, 3H, CH ₃), 6.77 (т, 1H, ³ J 7.34, C ₆ H ₅), 6.83–6.85 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.01 (м, 2H, C ₆ H ₅), 7.29–7.33 (м, 1H, H-9), 7.39–7.43 (м, 1H, H-10), 7.71–7.75 (м, 1H, H-5), 7.84 (д, 1H, ³ J 8.22, H-4), 7.94 (д, 1H, ³ J 8.02, H-6), 8.15–8.23 (м., 2H, H-8,11), 9.06 (с, 1H, NH)	30.6, 111.5, 118.1, 119.5, 120.1, 122.1, 122.1, 126.3, 126.9, 127.7, 128.1, 128.5, 128.6, 130.2, 131.1, 132.1, 132.7, 134.2, 140.5, 159.9, 182.3	
12b	3.28–3.36 (м, 4H, O(CH ₂ CH ₂) ₂ N), 3.70–3.95 (м, 7H, O(CH ₂ CH ₂) ₂ NH, CH ₃), 7.43–7.67 (м, 3H, H-5,4,9); 7.67–7.87 (м, 2H, H-6,10), 8.19 (дд, 1H, ³ J 5.58, ⁴ J 1.86, H-11), 8.36 (д, 1H, ³ J 7.63, H-8)	30.2, 52.3, 67.4, 117.7, 118.2, 122.1, 122.4, 127.0, 127.2, 127.5, 128.3, 128.5, 131.5, 132.6, 134.1, 135.4, 139.3, 162.4, 183.3	
13c	0.93 (т, 3H, ³ J 6.95, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.32–1.44 (м, 4H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.48–1.56 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.78–1.86 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 4.35 (т, ³ J 8.02, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 7.59–7.69 (м, 3H, H-4,5,9), 7.75–7.79 (м, 1H, H-10), 8.28 (дд, 1H, ³ J 7.43, ⁴ J 0.98, H-6), 8.46 (дд, 1H, ³ J 7.83, ⁴ J 1.37, H-11), 9.38 (д, 1H, ³ J 8.22, H-8)	14.0, 22.6, 26.7, 27.6, 31.5, 44.2, 118.9, 119.2, 120.1, 123.6, 128.0, 128.7, 129.0, 129.9, 130.4, 131.3, 132.6, 133.4, 134.5, 158.2, 182.3	CDCl ₃
14c	0.87–0.88 (м, 3H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.28–1.45 (м, 6H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 1.72–1.75 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 4.37 (м, 2H, CH ₃ C ₅ H ₁₀), 7.63–7.95 (м, 6H, H-2,3,4,6,7,8)	13.1, 21.4, 25.5, 27.7, 30.5, 41.7, 116.1, 116.2, 118.2, 118.6, 119.5, 121.4, 123.4, 125.2, 126.9, 127.3, 128.2, 130.1, 136.2, 137.8, 155.0, 183.0	(CD ₃) ₂ SO

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами разработан способ получения ранее неизвестных 1-тозил-3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионов, основанный на реакции *N*-(9,10-антрахинон-1-ил)хлорацетамида с *p*-толуолсульфинатом натрия. Реакцией этих соединений с аминами, фенолом, гидроксидом натрия, азидом натрия получены 1-замещенные 3*H*-нафто[1,2,3-*de*]хинолин-2,7-дионы в мягких условиях.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00356).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bien H.-S., Stawitz J., Wunderlich K.* // Anthraquinone Dyes and Intermediates. Ullmann's Encycl. Ind. Chem. 2000. V. 3. P. 514–578. https://doi.org/10.1002/14356007.a02_355
- Venkataraman K., Iyer V.N.* // Chem. Syn. Dyes. 1971. V. 5. P. 131–240. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-717005-3.50010-3>
- Kumar S., Luxami V., Kumar A.* // Org. Lett. 2008. V. 10. № 24. P. 5549–5552. <https://doi.org/10.1021/ol802352j>
- Kumar A., Kumar S.* // Tetrahedron Lett. 2012 V. 53. № 16. P. 2030–2034. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.01.134>
- Kumar A., Chae P.S., Kumar S.A.* // Dyes Pigm. 2020. V. 174. P. 108092. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108092>
- Kumar A., Vanita V., Walia A., Kumar S.* // Sens. Actuators, B. 2013. V. 177. P. 904–912. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.11.093>
- Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.* // Органические люминофоры. Л.: Химия, 1976. 344 с.

8. Johnson M.R., Kang M.-C., Nemažany A.G., Rice K.C. // Benzanthrone compounds and antiviral uses thereof. WO1998039287. 1998.
9. Volynets G.P., Chekanov M.O., Synyugin A.R., Golub A.G., Kukhareno O.P., Bdzhola V.G., Yarmoluk S.M. // J. Med. Chem. 2011. V. 54. № 8. P. 2680–2686. <https://doi.org/10.1021/jm200117h>
10. Shatsauskas A., Shatalin Y., Shubina V., Zablodtskii Y., Chernenko S., Samsonenko A., Kostyuchenko A., Fisyuk A. // Dyes Pigm. 2021. V. 187. № 109072. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.109072>
11. Shatsauskas A.L., Shatalin Y.V., Shubina V.S., Chernenko S.A., Kostyuchenko A.S., Fisyuk A.S. // Dyes Pigm. 2022. V. 204. P. 110388. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110388>
12. Kulakov I.V., Shatsauskas A.L., Matsukevich M.V., Palamarchuk I.V., Seilkhanov T.M., Gatilov Y.V., Fisyuk A.S. // Synthesis. 2017. V. 49. № 16. P. 3700–3709. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1590470>
13. Shatsauskas A.L., Abramov A.A., Chernenko S.A., Kostyuchenko A.S., Fisyuk A.S. // Synthesis. 2020. V. 52. № 2. P. 227–238. <https://doi.org/10.1055/s-0039-1690231>
14. Фисюк А.С., Костюченко А.С., Гончаров Д.С. // ЖОрХ. 2020. V. 56. № 11. P. 1649–1679. <https://doi.org/10.31857/S0514749220110014>
15. Соколова М.С., Лаврикова Т.И., Горностаев Л.М. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. № 4. С. 627–628. <https://doi.org/10.1134/S1070428007040252>
16. Etukala J.R., Yadav J.S. // Heteroat. Chem. 2008. V. 19. № 2. P. 221–227. <https://doi.org/10.1002/hc.20399>
17. Фисюк А.С., Кулаков И.В., Гончаров Д.С., Никитина О.С., Богза Ю.П., Шацаускас А.Л. // ХГС. 2014. № 2. С. 241–249. <https://doi.org/10.1007/s10593-014-1464-9>
18. Fisyuk A.S., Vorontsova M.A., Temnikov D.V. // Tetrahedron Lett. 1996. V. 37. P. 5203–5206. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)01051-9](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)01051-9)
19. Fisyuk A.S., Poendaev N.V. // Molecules. 2002. V. 7. № 2. P. 124–128. <https://doi.org/10.3390/70200124>
20. Казанков М.В., Уфимцев В.Н. // ХГС. 1966. № 2. С. 315–316. <https://doi.org/10.1021/jo01182a016>
21. Allen F.H., Wilson C.V. // J. Org. Chem. 1945. V. 10. № 6. P. 594–602. <https://doi.org/10.1021/jo01182a016>
22. Садченко Л.С., Гудзенко В.И. // ЖОрХ. 1976 Т. 7. № 5. С. 1106–1109.
23. Гончаров Д.С., Костюченко А.С., Фисюк А.С. // ХГС. 2009. Т. 45. № 7. С. 1005–1007. <https://doi.org/10.1007/s10593-009-0358-8>
24. Гончаров Д.С., Кулаков И.В., Фисюк А.С. // ХГС. 2017. Т. 53. № 12. С. 1335–1339. <https://doi.org/10.1007/s10593-018-2215-0>
25. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. // Препаративная химия органических люминофоров. Х.: Фолио, 1997. 205 с.

SYNTHESIS OF 1-SUBSTITUTED 3H-NAPHTHO[1,2,3-*de*]QUINOLINE-2,7-DIONES

S. A. Chernenko^a, A. L. Shatsauskas^b, A. S. Kostyuchenko^b, and A. S. Fisyuk^{a,#}

^aOmsk State Technical University, 644050, Omsk, Russian Federation

^bDostoevsky Omsk State University, 644077, Omsk, Russian Federation

[#]E-mail: fisyuk@chemomsu.ru

A method for the preparation of 1-tosyl-3H-naphtho[1,2,3-*de*]quinoline-2,7-diones based on the reaction of *N*-(9,10-anthraquinon-1-yl)chloroacetamide with sodium *p*-toluenesulfinate has been developed. It has been established that the nucleophilic substitution of the tosyl group for nitrogenous and oxygen nucleophiles proceeds under mild conditions.

Keywords: anthraquinone, Camps reaction, intramolecular cyclization, nucleophilic substitution