

## Фотохимические и термические перегруппировки 2-ариламино-1-(4-*tert*-бутилфенокси)-9,10-антрахинонов

И. Я. Майнагашев,<sup>а\*</sup> Л. С. Клименко,<sup>а</sup> Н. П. Грицак<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Новосибирский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 9.

Факс: (383 2) 34 4752. E-mail: root@orchem.nsk.su

<sup>б</sup>Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3.

Факс: (383 2) 34 2350

Фотохимические превращения 2-ариламино-1-(4-*tert*-бутилфенокси)-9,10-антрахинонов включают миграцию *tert*-бутилфенильной группы как к *peri*-расположенному карбонильному атому О с образованием 2-ариламино-9-(4-*tert*-бутилфенокси)-1,10-антрахинонов, так и к атому N с образованием 2-арил(4-*tert*-бутилфенил)амино-1-гидрокси-9,10-антрахинонов (перегруппировка Смайлса).

**Ключевые слова:** фотохимия, перегруппировка Смайлса, 1-(4-*tert*-бутилфенокси)-2-(*n*-толуидино)-9,10-антрахинон, 2-(*n*-анизидино)-1-(4-*tert*-бутилфенокси)-9,10-антрахинон.

Известно<sup>1</sup>, что фотоизомеризация 1-арилокси-9,10-антрахинонов с образованием глубокоокрашенных 9-арилокси-1,10-антрахинонов для большинства производных обратима. 2-Ациламинопроизводные 1-арилоксиантрахинона являются типичными фототропными соединениями с хорошими физико-химическими характеристиками<sup>2</sup>. В то же время 2-моноалкиламинопроизводные фотоизомеризуются необратимо, что позволило получить фотохимическим путем 2-алкиламино-9-арилокси-1,10-антрахиноны — первые устойчивые производные нового малоизученного класса 1,10-антрахинонов<sup>3</sup>.

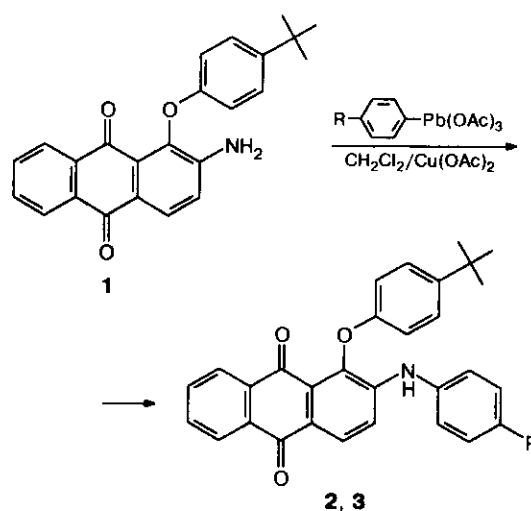
Фотохимическое поведение 2-ариламино-1-арилокси-9,10-антрахинонов труднопредсказуемо, и в силу этого их получение и исследование свойств представляет особый интерес. Такие производные ранее известны не были в связи со сложностью их синтеза.

### Обсуждение полученных результатов

В данной работе исследован синтез 2-ариламинопроизводных 1-(4-*tert*-бутилфенокси)-9,10-антрахинона по методике, аналогичной описанной ранее<sup>4</sup>, а именно взаимодействием 1-(4-*tert*-бутилфенокси)-2-амино-9,10-антрахинона (**1**) с триацетатами 4-толил- и 4-анизилсвинца (схема 1).

Для изучения фотохимических свойств полученных соединений (**2** и **3**) их толуольные растворы подвергали действию УФ-света, одновременно регистрировали их электронные спектры поглощения (ЭСП). Изменение ЭСП раствора **2** в толуоле при комнатной температуре происходит с сохранением изобстических точек (рис. 1). Образующийся в результате фотолиза глубокоокрашенный продукт ( $\lambda_{\max}$  680 нм) имеет ЭСП, полностью совпадающий с ЭСП 2-алкиламино-9-арилокси-1,10-антрахинонов<sup>3</sup>, что свидетельствует об образовании в качестве

Схема 1



R = Me (**2**), OMe (**3**)

фотоиндуцированной формы производного 1,10-антрахинона. Как и для 2-алкиламинопроизводных 1-арилокси-9,10-антрахинона, фотореакция проходит необратимо, облучение видимым светом в области длинноволнового максимума поглощения, а также выдерживание фотолизата в темноте в течение 10 ч не приводит к изменению его состава. Продукт фотоперегруппировки (схема 2), 9-(4-*tert*-бутилфенокси)-2-*n*-толуидино-1,10-антрахинон (**4**), выделен в виде смеси с продуктом его гидролиза, 1-гидрокси-2-*n*-толуидино-9,10-антрахиноном (**8**). Из реакционной смеси после препаративного фотолиза получено ~15% нового продукта, которому на основании аналитических и спектральных данных приписано строение 2-*N*-(4-*tert*-бутилфенил)-*n*-толуидино-1-гидрокси-9,10-антрахинона (**6**).

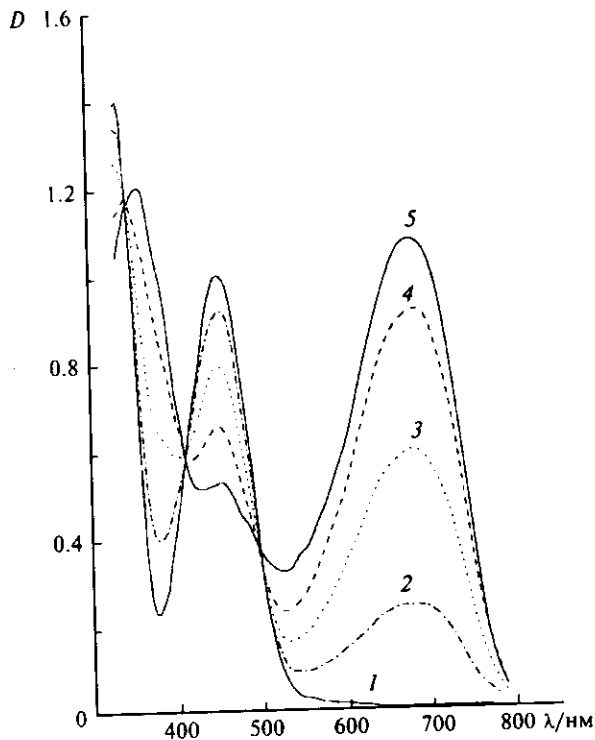


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 1-(4-*tert*-бутилфенокси)-2-(*p*-толуидино)-9,10-антрахинона (2) до (1) и после облучения в течение 5 (2), 15 (3), 30 (4), 60 (5) мин.

Наблюдаемые спектральные изменения в ходе облучения толуольного раствора соединения 3 (рис. 2) значительно отличаются от таковых для соединения 2, поскольку основным продуктом фотолиза является 2-*N*-(4-*tert*-бутилфенил)-*p*-анизидино-1-гидрокси-9,10-антрахинон (7). Содержание хинона 5 в фотолизате было оценено нами по количеству образовавшегося 2-*p*-анизидино-1-гидрокси-9,10-антрахинона (9) — продукта гидролиза хинона 5. 2-Диариламино-1-гидрокси-9,10-антрахиноны 6 и 7 являются типич-

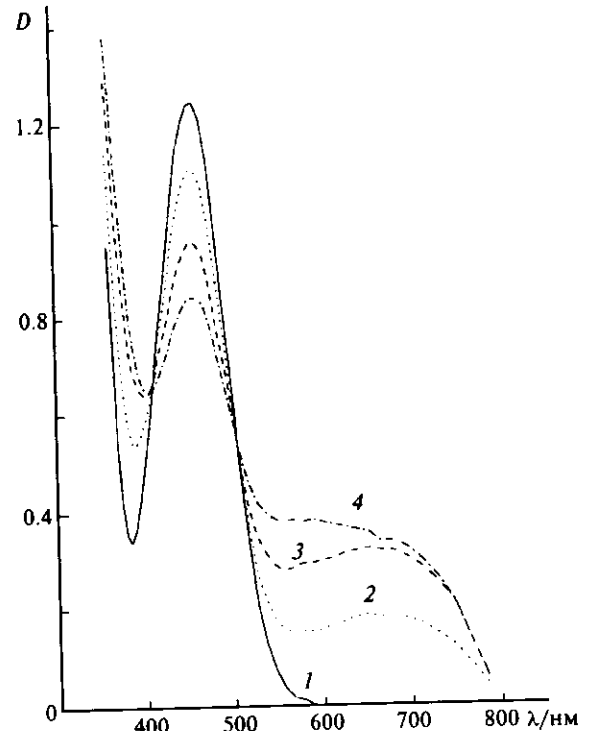
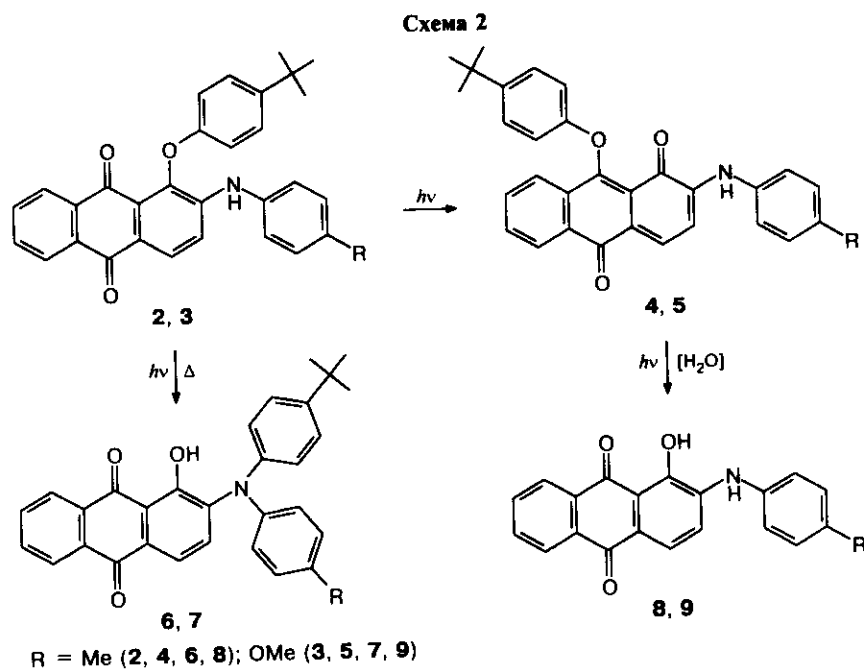


Рис. 2. Электронные спектры поглощения 2-(*p*-анизидино)-1-(4-*tert*-бутилфенокси)-9,10-антрахинона (3) до (1) и после облучения в течение 20 (2), 60 (3), 120 (4) мин.

ными продуктами перегруппировки Смайлса<sup>5</sup> соединений 2 и 3, катализируемой основанием. Ранее<sup>6</sup> аналогичные производные были получены нами при арилировании 2-амино-1-арилокси-9,10-антрахинонов бром(иод)бензолами в ДМСО в присутствии основного агента. Отметим, что при фотолизе большого набора 2-алкил- и 2-ациламинопроизводных 1-арилокси-9,10-антрахинонов продуктов перегруппировки Смайлса не было обнаружено. Таким образом, при облучении 2-ариламинопроизводных 1-(4-*tert*-бутилфенокси)-9,10-антрахинона имеют



место два конкурирующих фотопроцесса — фотоизомеризация с образованием производных 1,10-антрахинона и фотоперегруппировка Смайlsa. Случаи фотоиницируемой перегруппировки Смайlsa крайне редки, в литературе<sup>7,8</sup> описан лишь один пример такой перегруппировки для серии гомологов *N*-[ω-(4-нитрофенокси)алкил]анилинов, проходящей в MeOH и MeCN в присутствии Et<sub>3</sub>N.

Исходя из имеющихся литературных данных, можно было ожидать, что проведение фотолиза арил-аминов **2** и **3** в полярных растворителях (MeCN, MeOH, ДМСО) и добавление Et<sub>3</sub>N будут приводить к ускорению фотореакции и преимущественному образованию продуктов фотоперегруппировки Смайlsa — соединений **6** и **7**, чего не наблюдалось в действительности. В то же время в условиях проведения обычной перегруппировки Смайlsa (ДМСО, КОН) превращение соединений **2** и **3** в соединения **6** и **7** происходит при комнатной температуре очень быстро (10 мин) и с высоким выходом.

Необычайно легко протекает и термическая перегруппировка Смайlsa. Так, нагревание соединений **2** и **3** в триэтиленгликоле (130 °С, 30 мин), а также без растворителя (210 °С, 10 мин) приводит к их полному превращению в диарильные производные **6** и **7**. Тот факт, что фотоперегруппировка Смайlsa не зависит от полярности среды, а термолиз и фотолиз ариламинопроизводных **2** и **3** приводят к идентичным продуктам, может свидетельствовать об общем для обоих процессов радикальном механизме. Высказано<sup>9</sup> предположение, что в фото- и термоиницированной O→N-миграции арильного остатка в случае 2-арилоксибензогидроксамовых кислот принимают участие радикалы. В пользу радикального механизма может свидетельствовать тот факт, что фотоперегруппировку Смайlsa нам впервые удалось наблюдать только при фотолизе 2-ариламинопроизводных, при изучении же фотохимических свойств большого набора 2-алкил-, 2-ациламино-1-(4-*трет*-бутилфенокси)-9,10-антрахинонов подобные продукты обнаружены не были. По-видимому, сравнительно большая стабилизация двумя арильными группами делает возможным промежуточное участие в процессе аминильного радикала. Исследование механизма фотоперегруппировки Смайlsa предполагается в дальнейшем.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры зарегистрированы на спектрофотометре UR-20 в таблетках с KBr, ЭСП — на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в этаноле (концентрация — 1·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H получены на приборе «Bruker WP-200SY» (химические сдвиги приведены в шкале δ, м.д., внутренний стандарт — SiMe<sub>4</sub>), масс-спектры (ЭУ) — на приборе «Finnigan MAT-8200», приведены значения *m/z* для молекулярного иона [M]<sup>+</sup>. Хроматографию осуществляли на колонках с силикагелем L (100—250 мкм), препаративную ТСХ — на пластинках с силикагелем L (5—40 мкм), ТСХ — на пластинках «Silufol UV-254». Фотолиз проводили с использованием света лампы ДРШ-500 с фильтром УФС-1 (280—400 нм), а также полного спектра ртутной лампы.

Температуры плавления и физико-химические характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Триацетаты 4-толил- и 4-анизилвинца получены по описанным ранее методикам<sup>10,11</sup>.

**1-(4-*трет*-Бутилфенокси)-2-(*n*-толуидино)-9,10-антрахинон (2).** К раствору 0.37 г (1 ммоль) 1-(4-*трет*-бутилфенокси)-2-амино-9,10-антрахинона (**1**) в сухом CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> прибавляли 0.71 г (1.5 ммоль) триацетата 4-толилвинца, 0.02 г (0.1 ммоль) Cu(OAc)<sub>2</sub> и 0.03 г (0.1 ммоль) VCl<sub>4</sub>NBr. Реакционную смесь перемешивали 24 ч при -20 °С. По окончании реакции смесь отфильтровывали, осадок промывали CHCl<sub>3</sub>, объединенный фильтрат упаривали, из остатка с помощью колоночной хроматографии (элюент — бензол) выделили 0.3 г (65%) продукта **2**. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1.26 (с, 9 H, Bu<sup>t</sup>); 2.33 (с, 3 H, Me); 6.65 (с, 1 H, NH); 6.90 (д, 2 H, H-2, H-6 (*O*-арил), *J* = 8.5); 7.06 (д, 2 H, H-2, H-6 (*N*-арил), *J* = 8.0); 7.16 (д, 2 H, H-3, H-5 (*N*-арил), *J* = 8.0); 7.29 (д, 2 H, H-3, H-5 (*O*-арил), *J* = 8.5); 7.44 (д, 1 H, H-3, *J* = 8.5); 7.67 (м, 2 H, H-6, H-7); 8.14 (д, 1 H, H-4, *J* = 8.5); 8.22 (м, 2 H, H-5, H-8).

**2-(*n*-Анизидино)-1-(4-*трет*-бутилфенокси)-9,10-антрахинон (3).** В описанных выше условиях выделили с выходом 0.29 г (60%) продукт **3**. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1.27 (с, 9 H, Bu<sup>t</sup>); 3.80 (с, 3 H, OMe); 6.57 (с, 1 H, NH); 6.90 (д, 4 H, H-2, H-6 (*O*-арил, *N*-арил), *J* = 8.5); 7.11 (д, 2 H, H-3, H-5 (*N*-арил), *J* = 8.5); 7.27 (д, 1 H, H-3, *J* = 8.5); 7.30 (д, 2 H, H-3, H-5 (*O*-арил), *J* = 8.5); 7.66 (м, 2 H, H-6, H-7); 8.10 (м, 1 H, H-8); 8.12 (д, 1 H, H-4, *J* = 8.5); 8.22 (м, 2 H, H-5).

**Препаративный фотолиз соединений 2 и 3.** Раствор 0.11 г (0.238 ммоль) соединения **2** в 100 мл сухого бензола облучали ртутной лампой или солнечным светом при -20 °С до исчезновения исходного соединения (контроль по ТСХ). Растворитель упаривали, из остатка с помощью препаративной ТСХ (элюент — бензол) выделили 0.018 г

Таблица 1. Физико-химические характеристики синтезированных соединений

| Соединение | Т.пл./°С (этанол—бензол) | Найдено / Вычислено (%) |      |      | Брутто-формула                                  | Найдено / Вычислено <i>m/z</i> ([M] <sup>+</sup> ) | ИК-спектр, <sup>a</sup> ν/см <sup>-1</sup> | УФ-спектр, λ <sub>max</sub> /нм (ε)                  |
|------------|--------------------------|-------------------------|------|------|---|--|--|--|
|            |                          | C                       | H    | N    |   |  |  |  |
| <b>2</b>   | 184 (разл.)              | 80.41                   | 5.91 | 2.99 | C <sub>31</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> | 461.1996<br>461.1991                               | 3360;<br>1670; 1650                        | 249 (31400); 272 (23000);<br>309 (18200); 469 (7700) |
|            |                          | 80.67                   | 5.90 | 3.03 |   |  |  |  |
| <b>3</b>   | 187 (разл.)              | 77.52                   | 5.73 | 2.95 | C <sub>31</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub> | 477.1942<br>477.1940                               | 3330;<br>1670; 1640                        | 250 (34600); 273 (24000);<br>309 (17600); 472 (7300) |
|            |                          | 77.97                   | 5.70 | 2.93 |   |  |  |  |
| <b>6</b>   | 175—177                  | 80.28                   | 5.90 | 3.14 | C <sub>31</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> | 461.1996<br>461.1991                               | 1670;<br>1640                              | 250 (27600); 279 (28200);<br>349 (15500); 563 (6750) |
|            |                          | 80.67                   | 5.90 | 3.03 |   |  |  |  |
| <b>7</b>   | 114—116                  | 77.67                   | 5.70 | 3.01 | C <sub>31</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub> | 477.1937<br>477.1940                               | 3620;<br>1670; 1650                        | 250 (29800); 278 (28200);<br>352 (13000); 569 (7400) |
|            |                          | 77.97                   | 5.70 | 2.93 |   |  |  |  |
| <b>8</b>   | 223—225                  | 76.06                   | 4.64 | 4.25 | C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> | 329.1056<br>329.1052                               | 3410;<br>1650; 1630                        | 265 (31200); 334 (17600);<br>524 (9400)              |
|            |                          | 76.60                   | 4.60 | 4.26 |   |  |  |  |
| <b>9</b>   | 218—220                  | 72.92                   | 4.40 | 4.00 | C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub> | 345.1002<br>345.1001                               | 3400;<br>1660; 1630                        | 265 (32300); 337 (15100);<br>530 (9800)              |
|            |                          | 73.04                   | 4.38 | 4.06 |   |  |  |  |

<sup>a</sup> Приведены частоты, относящиеся к колебаниям групп OH, NH, C=O.

(0.039 ммоль) соединения **6** и 0.044 г (0.113 ммоль) 1-гидрокси-2-*p*-толуидино-1,10-антрахинона (**8**). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **8** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 2.02 (с, 3 H, Me); 6.50 (с, 1 H, NH); 6.64 (д, 2 H, H-2', H-6',  $J = 8.0$ ); 6.80 (д, 2 H, H-3', H-5',  $J = 8.0$ ); 7.01 (д, 1 H, H-3,  $J = 8.5$ ); 6.92–7.08 (м, 2 H, H-6, H-7); 7.85 (д, 1 H, H-4,  $J = 8.5$ ); 8.07 (м, 1 H, H-8); 8.27 (м, 1 H, H-5); 13.63 (с, 1 H, OH).

Раствор 0.11 г (0.235 ммоль) соединения **3** в 100 мл сухого бензола подвергали фотолузу и обработке аналогично соединению **2** и выделили 0.054 г (0.113 ммоль) соединения **7** и 0.012 г (0.035 ммоль) 2-*p*-анизидино-1-гидрокси-9,10-антрахинона (**9**). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **9** ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.79 (с, 3 H, OMe); 6.62 (с, 1 H, NH); 6.85 (д, 2 H, H-2', H-6',  $J = 8.5$ ); 7.12 (д, 1 H, H-3,  $J = 8.5$ ); 7.16 (д, 2 H, H-3', H-5',  $J = 8.5$ ); 7.66 (д, 1 H, H-4,  $J = 8.5$ ); 7.72 (м, 2 H, H-6, H-7); 8.26 (м, 2 H, H-5, H-8); 13.28 (с, 1 H, OH).

**9-(4-*tert*-Бутилфенокс)-2-*p*-толуидино-1,10-антрахинон (**4**)**. Раствор 0.3 г (0.65 ммоль) соединения **3** в 300 мл сухого бензола облучали полным спектром ртутной лампы или солнечным светом до появления заметных количеств 1-гидрокси-2-толуидино-9,10-антрахинона (**8**) (ТСХ). Остаток после отгонки растворителя и двукратного пересадки гексаном из раствора в  $\text{CHCl}_3$  выделили 0.1 г смеси соединений **4** и **8**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **4** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.92 (с, 3 H, Me); 6.14 (д, 1 H, H-3,  $J = 8.0$ ); 6.33 (д, 2 H, H-2, H-6 (*N*-арил),  $J = 8.0$ ); 7.78 (д, 1 H, H-8,  $J = 7.5$ ); 7.95 (д, 1 H, H-4,  $J = 8.0$ ); 8.54 (д, 1 H, H-5,  $J = 7.5$ ); 6.80–7.20 (м, H аром.). ИК-спектр ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3240 (N–H); 1625 (C=O).

**Перегруппировка Смайлса соединений 2 и 3. 2-*N*-(4-*tert*-Бутилфенил)-*p*-толуидино-1-гидрокси-9,10-антрахинон (**6**)**. К раствору 0.1 г (0.217 ммоль) соединения **2** в 10 мл ДМСО прибавили 0.05 г (0.9 ммоль) KOH. Смесь перемешивали 10 мин при  $-20^\circ\text{C}$ . По окончании реакции смесь выливали в воду, нейтрализовали  $\text{AcOH}$ , осадок отфильтровывали, сушили. Выход продукта после очистки с помощью препаративной ТСХ составил 0.095 г (95%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.30 (с, 9 H, Bu $^t$ ); 2.31 (с, 3 H, Me); 6.94 (д, 4 H, H-2, H-6 (*N*-арил),  $J = 8.5$ ); 7.07 (д, 2 H, H-3, H-5 (MeAr),  $J = 8.5$ ); 7.25 (д, 2 H, H-3, H-5 (Bu $^t$ Ar),  $J = 8.5$ ); 7.34 (д, 1 H, H-3,  $J = 8.0$ ); 7.75 (д, 1 H, H-4,  $J = 8.0$ ); 7.78 (м, 2 H, H-6, H-7); 8.28 (м, 2 H, H-5, H-8); 13.15 (с, 1 H, OH).

**2-*N*-(4-*tert*-Бутилфенил)-*p*-анизидино-1-гидрокси-9,10-антрахинон (**7**)** получали аналогично соединению **6**. Выход 96%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.31 (с, 9 H, Bu $^t$ ); 3.76 (с, 3 H, OMe); 6.72 (д, 2 H, H-2, H-6,

Bu $^t$ Ar,  $J = 8.5$ ); 6.82 (д, 2 H, H-2, H-6, MeOAr,  $J = 8.0$ ); 6.95 (д, 2 H, H-3, H-5, MeOAr,  $J = 8.0$ ); 7.15 (д, 2 H, H-3, H-5, Bu $^t$ Ar,  $J = 8.5$ ); 7.30 (д, 1 H, H-3,  $J = 8.0$ ); 7.63 (д, 1 H, H-4,  $J = 8.0$ ); 7.73 (м, 2 H, H-6, H-7); 8.24 (м, 2 H, H-5, H-8); 12.94 (с, 1 H, OH).

**Термолиз соединений 2 и 3. А.** Раствор 0.1 г соединения **2** или **3** в триэтиленгликоле нагревали 30 мин при  $130^\circ\text{C}$ . По окончании реакции смесь выливали в воду, осадок отфильтровывали и высушивали. Выходы **6** и **7** — количественные.

**Б.** Соединение **2** или **3** (0.1 г) нагревали 10 мин при  $210^\circ\text{C}$ . После охлаждения с помощью препаративной ТСХ (элюент — бензол) выделили 0.09 г соединений **6** или **7**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 97-03-32890).

### Список литературы

1. N. P. Gritsan and L. S. Klimenko, *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, 1992, **70**, 103.
2. Е. П. Фокин, С. А. Русских, Л. С. Клименко, *Журн. орган. химии*, 1977, **13**, 2010 [*J. Org. Chem. USSR*, 1977, **13** (Engl. Transl.)].
3. В. П. Ерошкин, Е. П. Фокин, А. П. Волков, Т. А. Андреева, Л. С. Клименко, Ю. К. Долгих, *Журн. физ. химии*, 1991, **65**, 1479 [*J. Phys. Chem. USSR*, 1991, **65** (Engl. Transl.)].
4. D. H. R. Barton, D. M. X. Donnelly, J. P. Finet, and P. J. Guiry, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1991, 2095.
5. W. E. Truce, E. M. Kreider, and W. W. Brand, *Organic Reactions*, 1970, **18**, 99.
6. С. А. Русских, Л. С. Клименко, Е. П. Фокин, *Изв. СО АН СССР*, 1978, 119.
7. K. Mutai, S. Kanno, and K. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 1273.
8. G. Wubbels, B. R. Sevetson, and U. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 1018.
9. B. D. Hasangadi, M. M. Nimbalkar, and N. R. Patel, *Tetrahedron*, 1988, **44**, 5857.
10. H. C. Bell, J. R. Kalman, J. T. Pinhey, and S. Sternhell, *Aust. J. Chem.*, 1979, **32**, 1521.
11. D. DeVos, J. Spierenburg, and J. Wolters, *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas*, 1972, **91**, 1465.

Поступила в редакцию 5 января 1998;  
после доработки — 27 мая 1998

## Photochemical and thermal rearrangements of 2-arylamino-1-(4-*tert*-butylphenoxy)-9,10-anthraquinones

I. Ya. Mainagashev,<sup>a\*</sup> L. S. Klimenko,<sup>a</sup> and N. P. Gritsan<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
9 prosp. Akad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation.  
Fax: +7 (383 2) 34 4752. E-mail: root@orchem.nsk.su

<sup>b</sup>Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
3 ul. Institutskaya, 630090 Novosibirsk, Russian Federation.  
Fax: +7 (383 2) 34 2350

Photochemical transformations of 2-arylamino-1-(4-*tert*-butylphenoxy)-9,10-anthraquinones involve migration of *tert*-butylphenyl group both to the *peri*-located carbonyl oxygen to give 2-arylamino-9-(4-*tert*-butylphenoxy)-1,10-anthraquinones and to the nitrogen atom to give 2-aryl(4-*tert*-butylphenyl)amino-1-hydroxy-9,10-anthraquinones (typical products of Smiles rearrangement).

**Key words:** photochemistry, Smiles rearrangement, 1-(4-*tert*-butylphenoxy)-2-(*p*-toluidino)-9,10-anthraquinone, 2-(*p*-анизидино)-1-(4-*tert*-butylphenoxy)-9,10-anthraquinone.

Received January 5, 1998;  
in revised form May 27, 1998