

## Синтез 5*H*-нафто[2,3-*c*]фенотиазин-8,13-дионов из 2-азидо-1-арилтиоантрахинонов

Л. С. Клименко,<sup>а\*</sup> Е. А. Притчина,<sup>б,в</sup> Н. П. Грицан<sup>б,в</sup>

<sup>а</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9. Факс: (383 2) 34 4752. E-mail: klimenko@nioch.nsc.ru

<sup>б</sup>Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3. Факс: (383 2) 34 2350. E-mail: gritsan@ns.kinetics.nsc.ru

<sup>в</sup>Новосибирский государственный университет, Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2. Факс: (383 2) 34 2350. E-mail: silantev@sscadm.nsu.ru

Термолиз 2-азидо-1-арилтиоантрахинонов в ДМСО при 150 °С приводит к замещенным 5*H*-нафто[2,3-*c*]фенотиазин-8,13-дионам. Эти соединения образуются также при фотолизе азидов при 77 К. Они получены с количественным выходом при обработке 2-азидо-1-арилтиоантрахинонов КОН в ДМСО при 20 °С.

**Ключевые слова:** термолиз, фотолиз, циклизация под действием основания, 2-азидо-1-арилтиоантрахиноны, 5*H*-нафто[2,3-*c*]фенотиазин-8,13-дионы.

Циклические серо- и азотсодержащие производные антрахинонов используют в качестве красителей в регистрирующих средах для записи, хранения и воспроизведения информации<sup>1–3</sup>. Например, синтезированы и нашли применение как красители, вводимые в состав жидкокристаллических материалов, нафто[2,3-*a*]фенотиазин-8,13-дионы<sup>3,4</sup>. В литературе практически отсутствуют сведения о синтезе и свойствах изомерных нафто[2,3-*c*]фенотиазин-8,13-дионах. В данной работе исследованы возможности получения этих фенотиазин-8,13-дионов при фотолизе и термолизе 2-азидо-1-арилтиоантрахинонов.

Фотохимические и термические реакции арил-азидов хорошо известны<sup>5</sup>. Изучены фотохимические и термические превращения 1-азидоантрахинонов, приводящие к антра[1,9-*cd*]изоксазол-6-онам. Последние при наличии в положении 3 арилокси- или арилтио группы претерпевают дальнейшие превращения в соответствующие феноксазины и фенотиазины<sup>6,7</sup>. Фотолиз 2-азидоантрахинонов ранее не был исследован, опубликованы лишь данные о термолизе, приводящем к 2-аминоантрахинону с низким выходом<sup>8</sup>.

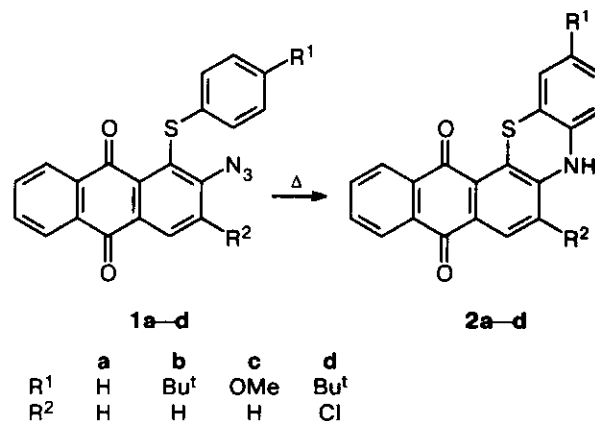
### Обсуждение полученных результатов

2-Амино-1-арилтиоантрахиноны синтезированы из соответствующих 2-амино-1-хлорантрахинонов и замещенных тиофенолов по описанной ранее методике<sup>9</sup>. Азиды **1a–d** получены путем диазотирования 2-амино-1-арилтиоантрахинонов (NaNO<sub>2</sub> в AcOH) с последующим действием NaN<sub>3</sub> на раствор соли диазония.

**Термолиз 2-азидо-1-арилтиоантрахинонов.** Термолиз азидов **1a–d** осуществлен нагреванием в ДМСО или триэтиленгликоле при 150 °С в течение 1 ч, основные продукты превращения, фенотиазины

**2a–d**, выделены с выходами 52–60% (схема 1). Кроме того, наблюдалось образование 2-амино-1-арилтиоантрахинонов и большого количества продуктов осмоления.

Схема 1



Строение полученных фенотиазин-8,13-дионов **2a–d** установлено с помощью спектральных данных. Положение заместителя R<sup>1</sup> в молекулах **2b–d** определено с учетом предложенного ранее<sup>10,11</sup> механизма циклизации арилазидов, содержащих в *орто*-положении к азидогруппе арилтио- или арилокси-группу. Предполагается, что образующийся при фотолизе и термолизе синглетный нитрен атакует *инсо*-атом С арильного заместителя, связанного через гетероатом, приводя к спиросоединению. Дальнейшая перегруппировка спиросоединения вызывает сдвиг заместителя по отношению к гетероатому.

Существенно повысить выход фенотиазин-8,13-дионов **2a–d** удастся в присутствии основания. Так, проведение реакции циклизации азидов **1a–d** в ДМСО в при-

сутствии эквивалентного количества КОН при  $\sim 20^\circ\text{C}$  позволяет получить фенотиазины **2a–d** с количественным выходом. Данное превращение азидов весьма необычно, подобных примеров в литературе нами не найдено. Сообщается только о циклизации под действием КОН и NaOH арилазидов, у которых в *орто*-положении к азидогруппе находятся амидная и кето-группы<sup>12</sup>. Найденная реакция азидов **1a–d** в ДМСО в присутствии КОН имеет несомненное препаративное значение благодаря простоте исполнения и количественному выходу индивидуального продукта, не требующего дополнительной хроматографической очистки.

**Фотолиз 2-азидо-1-арилтиоантрахинонов.** Для исследования фотохимических свойств полученных азидов **1a–d** их бензольные растворы подвергали облучению полным светом ртутной лампы или солнечным светом до исчезновения исходного соединения. Хроматографический контроль фотолизата показал наличие значительного осмоления и большого количества минорных слабоокрашенных продуктов, среди которых нам удалось идентифицировать следы 2-амино-1-арилтиоантрахинонов. Интересно отметить, что в начальной стадии облучения в фотолизуемой смеси визуально и хроматографически наблюдалось образование темноокрашенных фенотиазинов **2a–d**. Исходный раствор имеет светло-желтую окраску, а раствор фенотиазинов — интенсивное синее окрашивание.

Для детального рассмотрения стадий фотопревращений исследуемых азидов разбавленный толуольный раствор соединения **1b** облучали светом с длиной волны 313 нм с одновременной регистрацией электронных спектров поглощения (ЭСП) через определенные промежутки времени. Действительно, на начальных стадиях облучения толуольного раствора азидоантрахинона **1b** при  $\sim 20^\circ\text{C}$  происходит образование окрашенного продукта с  $\lambda_{\text{max}} \sim 625$  нм (рис. 1) — фенотиазина **2b** (ТСХ). Однако выход **2b** составляет не более 10% (в пересчете на начальную концентрацию азиды). Дальнейшее облучение ра-

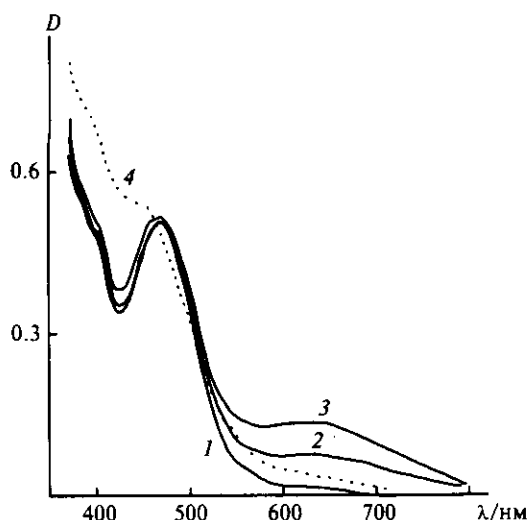


Рис. 1. Изменения электронного спектра поглощения 2-азидо-1-арилтиоантрахинона **1b** (1) в ходе облучения в толуоле при  $-20^\circ\text{C}$  светом с длиной волны 313 нм в течение 1.5 (2), 5 (3) и 45 мин (4).

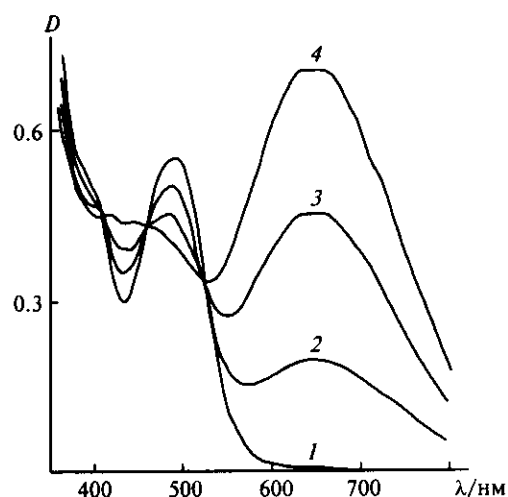


Рис. 2. Изменения электронного спектра поглощения 2-азидо-1-арилтиоантрахинона **1b** (1) в ходе облучения в метилциклогексана при 77 К светом с длиной волны 313 нм в течение 3 (2), 15 (3) и 30 мин (4).

створа (см. рис. 1, кривая 4) приводит к исчезновению **2b** с образованием слабоокрашенных продуктов.

Существенно большее количество фенотиазина **2b** удается получить при фотолизе **1b** при 77 К в стеклообразной матрице метилциклогексана (рис. 2). Хроматографический анализ показывает, что основным продуктом фотолиза действительно является **2b**, его выход составляет не менее 40%. Фенотиазин **2b** устойчив к длительному облучению при 77 К в матрице метилциклогексана как видимым (546 нм), так и УФ-светом (313 нм). Устойчивость к облучению при 77 К является, по-видимому, основной причиной значительно большего выхода **2b** при низкотемпературном фотолизе **1b**. Отметим, что облучение при  $\sim 20^\circ\text{C}$  продукта **2b**, накопленного при низкотемпературном фотолизе **1b**, приводит к его быстрой деструкции.

Таким образом, при термоллизе, фотолизе и обработке КОН 2-азидо-1-арилтиоантрахинонов образуются замещенные 5*H*-нафто[2,3-*c*]фенотиазин-8,13-дионы.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры зарегистрированы на спектрофотометре «Vestog-22» («Bruker») для таблеток с KBr, ЭСП — на спектрофотометре «Specord UV-VIS» для растворов в EtOH (концентрация —  $1 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H получены на приборе «Bruker WP-200SY» (внутренний стандарт — Me<sub>4</sub>Si), 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 (5–40 мкм), ТСХ — на пластинках Silufol UV-254, элюент — толуол—этанол (9 : 1). Фотолиз проводили полным светом и фильтрованным светом лампы ДРШ-500 с использованием фильтров УФС-1 (280–400 нм), ЖЭС-1 (546 нм) и комбинации фильтров УФС-2 и ЖЭС-3 (313 нм).

Выходы, температуры плавления и физико-химические характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1.

**2-Азидо-1-арилтиоантрахиноны (1a–d).** К раствору 0.01 моля 2-амино-1-арилтиоантрахинона в 100 мл AcOH добавили 0.012 моля NaNO<sub>2</sub> в 2 мл воды и 1 мл конц. HCl. Реакционную смесь выдержали 1 ч, затем охладили до

Таблица 1. Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	Выход* (%)	Т.пл.**/°С	Найдено — (%) Вычислено				Брутто-формула	ИК-спектр, ν/см <sup>-1</sup>	Электронный спектр, λ <sub>max</sub> /нм (lgε)
			С	Н	Н	С			
1a	83	148 (разл.)	67.57	2.85	11.38	8.44	C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	2990, 2116, 1669	246 (4.52), 278 (4.33), 460 (3.54)
			67.22	3.08	11.76	8.96			
1b	90	154 (разл.)	69.38	4.21	10.05	7.89	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	2962, 2107, 1669	254 (4.54), 272 (4.52), 456 (3.55)
			69.71	4.63	10.17	7.75			
1c	89	144 (разл.)	65.41	3.56	11.02	8.07	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	3069, 2111, 1667	256 (4.59), 334 (3.86), 468 (3.53)
			65.12	3.36	10.85	8.27			
1d	87	137 (разл.)	64.70	3.92	9.12	7.31	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	2959, 2125, 1671	252 (4.44), 321 (4.09), 448 (3.43)
			64.35	4.05	9.38	7.16			
2a	55	297—299	73.12	3.48	4.23	9.91	C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S	3300, 2965, 1665, 1635	243 (4.59), 283 (4.92), 330 (3.60), 630 (4.27)
			72.95	3.34	4.26	9.73			
2b	58	315—317	74.38	4.86	3.64	8.28	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S	3300, 2970, 1646, 1622	244 (4.48), 286 (4.77), 335 (3.68), 628 (4.03)
			74.79	4.97	3.63	8.30			
2c	60	285—287	70.52	3.34	3.63	8.60	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> S	3290, 2986, 1660, 1645	242 (4.45), 282 (4.80), 330 (3.64), 626 (3.87)
			70.19	3.65	3.90	8.91			
2d	52	256—258	68.95	4.42	3.17	7.92	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub> S	3350, 2950, 1650	246 (4.50), 285 (4.61), 332 (3.64), 608 (3.96)
			68.65	4.32	3.34	7.62			

\* Для соединений 2a—d указаны выходы при термоллизе 1a—d в ДМСО при 150 °С. \*\* Из смеси EtOH—C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

10 °С, внесли 0.012 моля NaN<sub>3</sub>, перемешивали 30 мин в темноте. Выпавший азид отфильтровали, из фильтрата осаждали водой дополнительное количество целевого продукта.

**2-Азидо-1-фенилтиоантрахинон (1a).** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 6.80—7.28 (м, 5 H, SPh); 7.50 (д, 1 H, H(3), J = 9); 7.68 (м, 2 H, H(6), H(7)); 8.12 (м, 1 H, H(5)); 8.27 (м, 1 H, H(8)); 8.35 (д, 1 H, H(4), J = 9).

**2-Азидо-1-(п-трет-бутилфенилтио)антрахинон (1b).** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1.27 (с, 9 H, C(Me)<sub>3</sub>); 7.12 (д, 2 H, H(2'), H(6'), J = 8.5); 7.22 (д, 2 H, H(3'), H(5'), J = 8.5); 7.43 (д, 1 H, H(3), J = 8.5); 7.74 (м, 2 H, H(6), H(7)); 8.18 (м, 2 H, H(5), H(8)); 8.31 (д, 1 H, H(4), J = 8.5).

**2-Азидо-1-(п-метоксифенилтио)антрахинон (1c).** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 3.77 (с, 3 H, OMe); 6.78 (д, 2 H, H(2'), H(6'), J = 9); 7.20 (д, 2 H, H(3'), H(5'), J = 9); 7.39 (д, 1 H, H(3), J = 9); 7.77 (м, 2 H, H(6), H(7)); 8.21 (м, 2 H, H(5), H(8)); 8.28 (д, 1 H, H(4), J = 9).

**2-Азидо-1-(п-трет-бутилфенилтио)-3-хлорантрахинон (1d).** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1.25 (с, 9 H, C(Me)<sub>3</sub>); 7.19 (д, 2 H, H(2'), H(6'), J = 8.5); 7.29 (д, 2 H, H(3'), H(5'), J = 8.5); 7.78 (м, 2 H, H(6), H(7)); 8.21 (м, 2 H, H(5), H(8)); 8.24 (с, 1 H, H(4)).

**Термоллиз азидов 1a—d.** Раствор 1 ммоль соединения 1a—d в 20 мл ДМСО или триэтиленгликоля нагревали 1 ч при 150 °С. По окончании реакции смесь выливали в воду, осадок очищали препаративной ТСХ (элюент — бензол).

**Циклизация азидов 1a—d в присутствии КОН.** В раствор 1 ммоль соединения 1a—d в 30 мл ДМСО при перемешивании добавили 1 ммоль измельченного КОН. Выдерживали 1 ч при -20 °С. Реакционную смесь вылили в воду, осадок отфильтровали и высушили. Выходы соединений 2a—d — 100%.

**5H-Нафто[2,3-с]фенотиазин-8,13-дион (2a).** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 6.42—6.95 (м, 4 H, H(1), H(2), H(3), H(4)); 6.73 (д, 1 H, H(6), J = 8.5); 7.70 (д, 1 H, H(7), J = 8.5); 7.85 (м, 2 H, H(10), H(11)); 8.10 (м, 2 H, H(9), H(12)); 9.25 (с, 1 H, NH).

**2-трет-Бутил-5H-нафто[2,3-с]фенотиазин-8,13-дион (2b).** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1.19 (с, 9 H, C(Me)<sub>3</sub>); 6.46—6.94 (м, 3 H, H(1), H(3), H(4)); 6.65 (д, 1 H, H(6), J = 8.5); 7.69 (д, 1 H, H(7), J = 8.5); 7.83 (м, 2 H, H(10), H(11)); 8.07 (м, 2 H, H(9), H(12)); 9.31 (с, 1 H, NH).

**2-Метокси-5H-нафто[2,3-с]фенотиазин-8,13-дион (2c).** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 3.65 (с, 3 H,

OMe); 6.45—6.84 (м, 3 H, H(1), H(3), H(4)); 6.72 (д, 1 H, H(6), J = 8.5); 7.71 (д, 1 H, H(7), J = 8.5); 7.85 (м, 2 H, H(10), H(11)); 8.10 (м, 2 H, H(9), H(12)); 9.30 (с, 1 H, NH).

**2-трет-Бутил-6-хлор-5H-нафто[2,3-с]фенотиазин-8,13-дион (2d).** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 1.25 (с, 9 H, C(Me)<sub>3</sub>); 6.21 (уш.с, 1 H, NH); 6.93—7.30 (м, 3 H, H(1), H(3), H(4)); 7.71 (м, 2 H, H(10), H(11)); 8.11 (с, 1 H, H(7)); 8.22 (м, 2 H, H(9), H(12)).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 97-03-32890 и № 98-03-32021).

#### Список литературы

1. В. Я. Файн, *1-9,10-Антрахиноны и их применение*, Центр фотохимии РАН, Москва, 1999, 62.
2. A. V. Ivanchenko and V. G. Rumyantsev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1987, **150A**, 1.
3. M. Okawara, T. Kitao, T. Hirashima, and M. Matsuoka, *A Handbook of Data of Selected Dyes for Electro-optical Applications*, Elsevier, Tokyo, 1988.
4. M. Matsuoka, S. H. Kim, and T. Kitao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1195.
5. *Azides and Nitrenes, Reactivity and Utility*, Ed. E. F. V. Scriven, Academic Press, New York, 1984, 523 p.
6. Л. М. Горностаев, В. А. Левданский, Е. П. Фокин, *Журн. орган. химии*, 1979, **15**, 1692 [*J. Org. Chem. USSR*, 1979, **15** (Engl. Transl.)].
7. А. В. Ельцов, Ф. М. Дмитриев, Л. М. Горностаев, Н. И. Ртишев, *Журн. орган. химии*, 1986, **22**, 2361 [*J. Org. Chem. USSR*, 1986, **22** (Engl. Transl.)].
8. L. K. Dyal, *Austral. J. Chem.*, 1977, **30**, 2669.
9. Е. П. Фокин, С. А. Русских, Л. С. Клименко, *Изв. СО АН СССР, Сер. хим.*, 1978, № 7, вып. 3, 110.
10. Ф. М. Дмитриев, Л. М. Горностаев, Н. П. Грицан, А. В. Ельцов, *Журн. орган. химии*, 1985, **21**, 2452 [*J. Org. Chem. USSR*, 1985, **21** (Engl. Transl.)].
11. V. B. Iddon, O. Meth-Cohn, E. F. V. Scriven, H. Suschitzky, and P. T. Gallagher, *Angew. Chem.*, 1979, **91**, 965.
12. M. A. Ardakani and R. K. Smalley, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 4765; 4769.

Поступила в редакцию 27 марта 2000;  
после доработки — 14 сентября 2000