

О.З. Комаровська-Порохнявець, О.Б. Миколів, М.О. Платонов, С.І. Сабат,
Н.Г. Марінцова, Р.Я. Мусянович, В.П. Новіков
Національний університет "Львівська політехніка"
кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології

ВЗАЄМОДІЯ 2,3-ДИХЛОР-1,4-НАФТОХІНОНУ З АМІНОСУЛЬФОКИСЛОТАМИ

© Комаровська-Порохнявець О.З., Миколів О.Б., Платонов М.О., Сабат С.І.,
Марінцова Н.Г., Мусянович Р.Я., Новіков В.П., 2006

Розроблено метод одержання водорозчинних аміносульфовмісних 1,4-нафтохінонів, які є перспективними сполуками для біологічних досліджень і зручними синтонами для подальших синтезів.

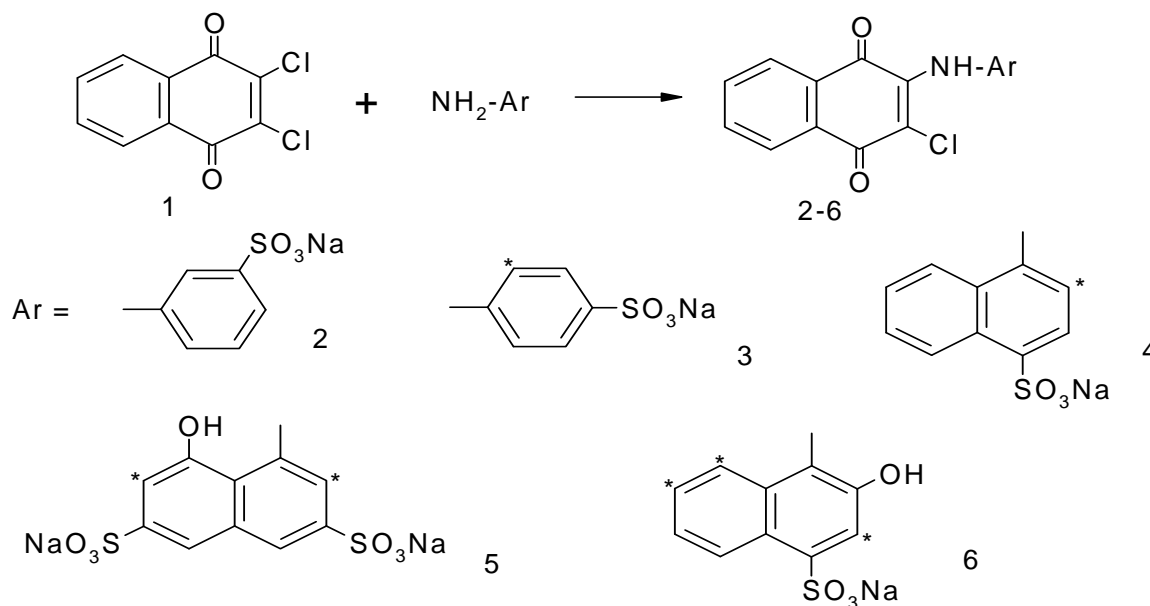
The method of obtaining of water solute aminosulfonic derivatives of 1,4-naphthoquinones has been developed. These substances are perspective compounds for biological researches and they are convenient synthones for further transformations.

Постановка проблеми. Попередні дослідження виявили серед похідних S-естерів тіосульфокислот ароматичного, гетероциклічного рядів та заміщеного 1,4-нафтохінону багато сполук з високою біологічною активністю. Нашим завданням було поєднати в одній молекулі нафтохіноновий і тіосульфонатний фрагменти, а також синтезувати деякі сульфонові похідні 1,4-нафтохінону.

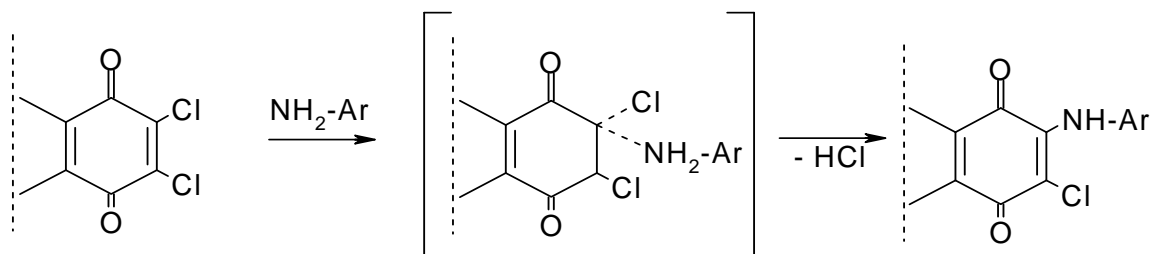
Аналіз останніх досліджень та публікацій. Відомі лише спроби одержання аміносульфовмісних похідних 1,4-нафтохінону, безпосередньою взаємодією 1,4-нафтохінону з амінонафтолсульфокислотами [1] та окиснення заміщених нафтиламінів, нафтолів [2,3].

Мета. Дослідити взаємодію 2,3-дихлор-1,4-нафтохінону з аміносульфокислотами з одержанням біологічно активних аміносульфовмісних 1,4-нафтохінонів.

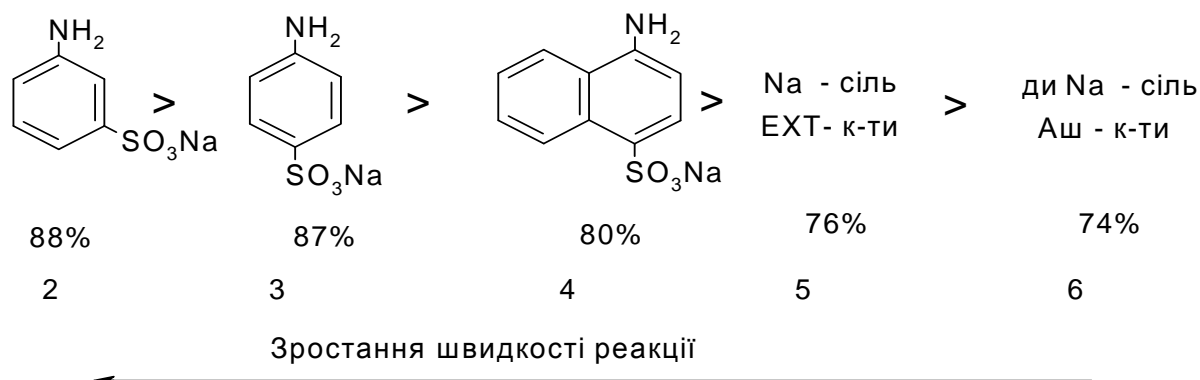
Обговорення результатів. На основі літературних даних можна зробити висновок, що попередньо запропонований метод [1] дає змогу одержати продукти реакції з виходами не більше ніж 30%. Нами запропонований простий і зручний метод одержання аміносульфовмісних 1,4-нафтохінонів, який ґрунтується на реакції заміщення одного атома хлору в молекулі 2,3-дихлор-1,4-нафтохінону (1) на залишок ариламінів, що містять сульфогрупи в мета- чи пара-положеннях до аміногрупи.



Щоб підвищити селективність заміщення, ароматичні сульфокислоти були перетворені на натрієві солі. Останні при нагріванні у водно-спиртовому розчині з еквімолярною кількістю 2,3-дихлор-1,4-нафтохінону (1) та триетиламіном чи неорганічною основою, заміщають в них один з атомів хлору на аміногрупу. Щодо реакцій заміщення атома хлору на аміногрупу нагромаджено достатньо матеріалу, зокрема і серед сірковмісних похідних [4-6]. З іншого боку, Колеснико вим В.Т. [7] показано, що реакції заміщення атома хлору в 2,3-дихлор-1,4-нафтохіноні (1) на ароматичні аміни проходять за синхронним бімолекулярним механізмом типу S_N2 і описуються кінетичним рівнянням другого порядку.



Необхідно відзначити, що у такому разі спостерігаються ті самі закономірності, які були відзначені В.Т. Колесниковим [7] раніше для подібних взаємодій. Крім того, наявність залежності швидкості реакції від полярних та просторових ефектів замісників в ароматичній частині аміну підтверджують існування бімолекулярного механізму заміщення атома хлору на залишок аміносульфокислоти. Швидкість реакції (контроль ТШХ) дихлорнафтохінону (1) з натрієвими солями ариламіносульфокислот зростає у такій послідовності.



Відповідно зростають також і виходи кінцевих продуктів заміщення (2, 3). Як впливає з вищенаведеного ряду, просторово об'ємніші солі нафтилсульфокислот повільніше реагують порівняно з менш об'ємними бензолсульфонатами – це пояснюється здатністю утворювати стабільніший перехідний стан для заміщених бензолсульфонатів за наявності S_N2 -механізму.

Склад та будова одержаних похідних (2-6) підтверджується результатами елементного аналізу, ТШХ, ІЧ- та УФ-спектроскопіями (табл. 1, 2). Як приклад можна навести ІЧ-спектр натрієвої солі 2-N-(4-сульфофеніл)аміно-3-хлор-1,4-нафтохінону (2), де спостерігаються характерні смуги поглинання $-NH$ -групи при 3250 см^{-1} , карбонільних хіноїдних груп при 1685 см^{-1} та сульфогруп при 1256 см^{-1} і 1074 см^{-1} . Аналогічна картина спостерігається і в інших випадках стосовно сполук (2-6) з додатковою наявністю в спектрах сполук (5, 6) поширеної смуги поглинання, що відповідає гідроксильній групі в інтервалі $3300-3100\text{ см}^{-1}$.

Отже, варто відзначити, що одержані водорозчинні нафтохінони (2-6) є зручними синтонами для подальших перетворень, а також цікавими об'єктами для біологічних досліджень.

Таблиця 1

Константи*, дані елементного аналізу 2-*R*-аміно-3-хлор-1,4-нафтохінонів (2-6)

№ з/п	№ сполуки	Вихід	Знайдено, %					Формула	Розраховано, %				
		%	C	H	N	S	Cl		C	H	N	S	Cl
1	2	88	54.20	2.62	4.02	9.14	9.48	C ₁₆ H ₉ ClNSO ₅ Na	48.82	2.35	3.63	8.31	9.19
2	3	87	53.98	2.54	3.92	9.19	9.30	C ₁₆ H ₉ ClNSO ₅ Na	49.82	2.35	3.63	8.31	9.19
3	4	80	55.08	2.53	3.18	7.40	8.10	C ₂₀ H ₁₁ ClNSO ₅ Na	55.12	2.54	3.21	7.36	8.13
4	5	74	45.08	2.09	2.59	12.23	6.74	C ₂₀ H ₁₁ ClNSO ₆ Na	45.16	2.08	2.63	12.00	6.66
5	6	76	52.89	2.44	3.07	7.16	7.78	C ₂₀ H ₁₁ ClNS ₂ O ₉ Na	53.17	2.45	3.10	7.10	7.85

Таблиця 2

ІЧ- та УФ-спектри 2-*R*-аміно-3-хлор-1,4-нафтохінонів (2-6)

№ з/п	№ сполуки	ІЧ-спектр, см ⁻¹	УФ-спектр, нм	
			λ max	log ε
1	2	3340(NH); 1668(C=O); 1612, 1604, 1590(C=O); 1280, 1060(S-O); 774(C-Cl)	481	3.60
2	3	3338(NH); 1664(C=O); 1610, 1600, 1590 (C=C); 1276, 1076(S-O); 770(C-Cl)	473	3.26
3	4	3346(NH); 1660(C=O); 1610, 1602, 1586(C=C); 1282, 1072(S-O); 774(C-Cl)	489	3.61
4	5	3500-3280(OH); 3342(NH); 1670(C=O); 1610, 1598, 1562(C=C); 1280, 1070(S-O); 768(C-Cl)	490	3.55
5	6	3520-3300(OH); 3340(NH); 1668(C=O); 1610, 1602, 1564(C=C); 1268, 1080(S-O); 770(C-Cl)	474	3.27

1. Malkovski J. Sulpho derivatives of 2-arylamino-1,4-naphthoquinone // *Roczniki Chemii.* – 1972. – 46. – 1141–1143. 2. B.R. Baker, T.H. Davies, L.Mc. Elroy u. C.H., Carlson, *Am. Soc.* 64, 1096 (1942). 3. H. Seeboth u. B.Becker, A.693,201 (1966). 4. Pryor W.A. *Mechanisms of Sulphur reactions.* – New-York. – 1962. – P.223. 5. Ингольд К. *Теоретические основы органической химии.* – М., 1973. 6. Визгерт И.В., Митченко Е.С. *Синтез и реакционная способность производных сульфокислот.* – К., 1992. 7. Колесников В.Т. *Синтез, строение и некоторые свойства противоопухолевых веществ в ряду 2,3-производных 1,4-нафтохинона и фталазинонов: Дисс. канд... хим. наук.* – Львів, 1968.